Über die Oberflächenspannung geschmolzener Metalle.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Waldemar Hagemann

aus

Speele.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung
1914.

Dekan:
Prof. Dr. L. Heffter.

Referent:
Geh. Rat. Prof. Dr. F. Himstedt.

Druck von A. Bonz' Erben, Stuttgart

Meiner Mutter!

Inhalt.

Seite

§ 1. Einleitung 7
§ 2. Vorversuche 10
§ 3. Methode und Versuchsanordnung 12
I. Glasapparat 12
II. Einfüllen der Metalle 14
III. Der elektrische Ofen 14
IV. Verwendung des Ofens nebst Glasapparat . . . 16
V. Photographische Aufnahme des Strahles 17
VI. Bestimmung der Wellenlänge 20
VII. Rechtfertigung der Anwendung eines vertikalen Strahles 22
VIII. Geschwindigkeitsmessung 23
IX. Das Reinigen der Metalle 28
§ 4. Berechnung der Oberflächenspannung 29
§ 5. Resultate:
I. Quecksilber 33
II. Zinn 42
III. Blei 43
IV. Cadmium 44
V. Wismut 44
§ 6. Zusammenfassung 48

Figuren 2, 3, 10, 11, 12 befinden sich am Schlusse der Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545323_0067

§ 1. Einleitung.

Die Oberflächenspannung geschmolzener Metalle war, wenn man vom Quecksilber absieht, dessen niedriger Schmelzpunkt schon Beobachtungen bei Zimmertemperatur zulässt, nur selten der Gegenstand von Messungen. Trotz der günstigen Verhältnisse beim Quecksilber wichen die Resultate der Beobachtungen sehr voneinander ab, denn die von verschiedenen Beobachtern nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werte der Oberflächenspannung lagen innerhalb der Grenzen von 334 und 559 $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$; nach Quincke[1] schwankte der Wert nach den zuverlässigsten Messungen zwischen 432 und 550 $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$. Diese Veränderlichkeit der Oberflächenspannung des Quecksilbers wurde durch Stöckle[2] geklärt, der nachwies, daß das auf der Oberfläche des Metalls sich kondensierende Gas eine Verminderung der Oberflächenspannung hervorruft. Im Anfangszustand kommt der Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen jedes Gas ein besonderer Wert zu, dieser Wert wird mit der Zeit kleiner infolge der fortschreitenden Kondensation der Gase auf der Oberfläche, und der beobachtete Wert ist bei konstant gehaltener Temperatur eine Funktion der Zeit, die seit der Entstehung der Oberfläche verflossen ist.

Auf die Oberflächenspannung eines Metalles, auf dem eine Gasschicht kondensiert ist, wirkt eine Temperaturänderung in doppelter Weise ein, indem mit steigender Temperatur

1. die Oberflächenspannung abnimmt,

[1] Quincke. Ann. d. Phys. 61 p. 267. 1897.
[2] Stöckle. Inaug.-Diss. Freiburg 1898.

2. die Dicke der kondensierten Schicht vermindert wird, wobei dieser letztere, langsam verlaufende Vorgang, eine Vermehrung der Oberflächenspannung hervorruft. Es ist also mit jeder Temperaturänderung eine zeitliche Änderung der Oberflächenspannung verbunden.

Man erhält diese Größe unabhängig von der Zeit, als eine Funktion der Temperatur allein, wenn das flüssige Metall sich im Vakuum in ausschließlicher Berührung mit seinem Dampf befindet. Diese Versuchsbedingungen liefern, wie Stöckle durch Beobachtungen an Quecksilber gezeigt hat, eine von zeitlichen Veränderungen freie Oberflächenspannung. Stöckle bestimmte durch Messung des Krümmungsradius im Scheitel eines Tropfens die Oberflächenspannung des Quecksilbers zu 435,6 $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$ bei 15° C.

Die bis jetzt vorliegenden Messungen an höher schmelzenden Metallen sind alle dem trübenden Einfluß des umgebenden Gases ausgesetzt. Die Tropfen, die Quincke[1] von zylindrischen Drähten verschiedener Metalle in der Flamme abfallen ließ und aus deren Gewicht sowie dem Umfang des Drahtes er die Oberflächenspannung berechnete, waren von den Flammengasen oder einer Atmosphäre von Kohlensäure umgeben. Als Temperatur wurde der Schmelzpunkt des betreffenden Metalles angenommen. Daß diese Methode nur Näherungswerte geben konnte, hob Quincke selbst hervor, denn er sagt[2]: „Freilich müssen, der Natur der Sache nach, diese Bestimmungen noch größere Schwankungen zeigen, noch mehr als Annäherungen der wirklichen Werte betrachtet werden, als dies schon bei Bestimmungen von Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur wie Quecksilber, Wasser, Alkohol usw. der Fall ist.“ Später wurde von Lohnstein[3] eine genauere Formel berechnet, die mit Benutzung der

[1] Quincke. Pogg. Ann. 134 p. 356. 1868.
135 p. 621. 1868.
[2] Quincke. Ann. d. Phys. 134 p. 356. 1868.
[3] Lohnstein. Ann. d. Phys. 20 pag. 237 und 606. 1906.

Quincke'schen Beobachtungdaten Resultate liefert, welche von den ursprünglichen Angaben merklich abweichen.

Siedentopf[1] bestimmte die Oberflächenspannung an ruhenden Tropfen aus flüssigem Metall, deren Krümmungsradius im Scheitel er maß. Die Tropfen wurden in einer Atmosphäre von Luft oder Kohlensäure erzeugt. Unter denselben Bedingungen, die Oberfläche der Metalle in Berührung mit Luft oder Kohlensäure, experimentierte auch Grunmach[2] bei seinen nach der Kapillarwellenmethode ausgeführten Messungen.

Neben dem Einfluß der Kondensation der Gase auf der Metalloberfläche ist bei diesen erwähnten Versuchen auch eine Veränderung der Oberflächenspannung durch eine chemische Einwirkung der Gase auf das Metall nicht ausgeschlossen.

Wie groß die Abweichungen in den bisher bekannten Daten für die Oberflächenspannung geschmolzener Metalle sind, zeigt am besten folgende kleine Tabelle 1.

Tabelle 1.

Beobachter	Methode	Pb	Sn
Quincke	Tropfengewicht	**536** $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$	**681** $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$
	berechn. n. Lohnstein	in CO_2; $t = 327^0$	in Luft; $t = 226^0$
Siedentopf	Krümm.-Rad.	**510** $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$	**612** $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$
		in CO_2; $t = 335^0$	in CO_2; $t = 226^0$
Grunmach	Kapillarwellen	**473** $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$	**352** $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$
		in CO_2; $t = 335^0$	in Luft; $t = 240^0$

Besonders das Beispiel des Sn zeigt, wie unsicher unsere Kenntnis der Oberflächenspannung geschmolzener Metalle ist. Die Aufgabe der folgenden Untersuchung ist es deshalb, die

[1] Siedentopf. Inaug.-Diss. Göttingen.
Ann. d. Phys. **61** p. 235. 1897.

[2] Grunmach. Ann. d. Phys. **3** p. 660. 1900.

Oberflächenspannung unter ähnlichen, definierten Versuchsbedingungen zu messen, unter denen Stöckle das Quecksilber untersuchte, d. h. alle Beobachtungen im Vakuum vorzunehmen, wo die Metalle ausschließlich in Berührung mit ihrem Dampf sind.

§ 2. Vorversuche.

Ob man mit einer Steighöhenmethode zum Ziel kommen könne, sollten einige Vorversuche mit Quecksilber zeigen, dessen Oberflächenspannung von 435,6 $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$ bekannt war. Zu diesen Versuchen diente ein kleiner Glasapparat von der gezeichneten U-Form (Fig. 1) bestehend aus einem weiten Schenkel und einer Kapillaren. Die Dimensionen lagen bei verschiedenen Apparaten für das weite Rohr zwischen 12 und 15 mm Durchmesser, für die Kapillare zwischen 0,5 und 0,75 mm; letztere Größe wurde mittels eines Messmikroskopes (Ablesung bis Tausendstel mm) an derjenigen Stelle der Kapillaren gemessen, an der sich während der Untersuchung der Quecksilbermeniskus befunden hatte. Die Apparate wurden sorgfältig mit Chrom- und Schwefelsäure gereinigt, in einem Fall auch mit verdünnter Flußsäure. Das Quecksilber wurde im Vakuum eindestilliert, bis es sich in geeigneter Höhe in der Kapillaren einstellte und dann der Apparat bei s von der Pumpe abgeschmolzen bei einem inneren Druck von weniger als 0,001 mm. Aus der Niveaudifferenz des Quecksilbers in beiden Schenkeln, bei vertikaler Stellung der Kapillaren, sowie den Randwinkeln konnte dann die Oberflächenspannung berechnet werden nach der Formel[1]

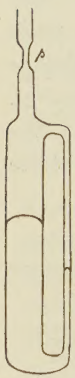


Fig. 1.

$$T = \frac{\varrho}{2} \cdot \frac{h}{\frac{\cos \delta}{r} - \frac{\cos \Delta}{R}} \qquad 1)$$

[1] Quincke. Ann. d. Phys. 52 p. 1. 1894.

wo R und r die Radien der Rohre, Δ und δ die dazugehörigen Randwinkel, h die Höhendifferenz und ϱ die Dichte bedeuten.

Die mit dem Kathetometer gemessene Höhendifferenz betrug je nach der Weite der Kapillaren 8,5 bis 20 mm. Die Randwinkel wurden nach der Vorschrift von Quincke[1] mittels eines in passender Höhe aufgestellten Goniometers gemessen, das Ablesungen bis auf 1' erlaubte; an dessen Axe war ein Spiegel befestigt, so daß man das Bild einer horizontalen Fensterkante im Goniometerspiegel und dem letzten Element des Quecksilbermeniskus beobachten konnte. Die Differenz der Ablesungen in dieser Stellung und einer solchen, wenn Spiegelung an der Quecksilbersäule unterhalb des Meniskus stattfand, ergab den Randwinkel. Es zeigte sich aber, daß bei den Beobachtungen ein- und desselben Meniskus Unterschiede im Randwinkel von 3^0 bis 4^0 vorkamen; besonders stark waren diese Differenzen nach Erschütterungen und durch Neigen erzeugten Bewegungen des Meniskus. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den von K. Tangl gemachten Erfahrungen, wenn er sagt[2]: „Außerdem zeigt aber der Randwinkel bei weitem nicht die von der Theorie verlangte Konstanz. Auch bei sorgfältigster Reinigung kann er ganz verschieden ausfallen, je nachdem die Flüssigkeit an der festen Wand gestiegen oder gesunken ist." In demselben Sinn spricht sich F. Pockels aus[3]: „Es scheint daher zweifelhaft, inwieweit der Randwinkel überhaupt als eine für die Kombination zweier Flüssigkeiten und eines festen Körpers charakteristische Konstante angesehen werden kann."

Bei mehreren Apparaten mit verschieden weiten Kapillaren schwankten die gemessenen Werte des Randwinkels zwischen 30^0 und 50^0, und alle aus Randwinkel und Höhendifferenz bestimmten Oberflächenspannungen des Quecksilbers

[1] Quincke. Ann. d. Phys. 52 p. 1. 1894.
[2] K. Tangl. Ann. d. Phys. 34 p. 312. 1911.
[3] F. Pockels. Winkelmanns Handbuch d. Phys. I. p. 1185. 1908.

lagen zwischen 370 und 400 $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$, sind also merklich kleiner als der von Stöckle bestimmte Wert.

Die bei der Messung der Randwinkel in den beschriebenen Apparaten hervorgetretenen Unsicherheiten gaben die Veranlassung, diese Methode aufzugeben und eine solche anzuwenden, bei welcher man die Oberflächenspannung unabhängig vom Randwinkel bestimmt.

§ 3. Methode und Versuchsanordnung.

Eine Methode, die neben der Unabhängigkeit vom Randwinkel den Vorteil aufweist, daß die Oberfläche in außerordentlich kurzer Zeit nach ihrer Entstehung beobachtet wird, ist die Methode der schwingenden Strahlen, die von Lord Rayleigh[1] zuerst beschrieben wurde. Tritt eine Flüssigkeit aus einer Öffnung von elliptischem Querschnitt aus, so wird der bei geeigneter Geschwindigkeit erzeugte Strahl durch die gleichzeitige Wirkung der Oberflächenspannung in der Richtung senkrecht zum Strahl und die Bewegung seiner einzelnen Teile in der Richtung des Strahles zur Annahme einer Wellenfigur gezwungen. Aus der Wellenlänge eines solchen Strahles sowie seiner Geschwindigkeit läßt sich die Oberflächenspannung ermitteln.

I. Der Glasapparat.

Zur Erzeugung der schwingenden Strahlen diente der in Fig. 2 abgebildete Glasapparat, dessen Konstruktion sich mit derjenigen des später zu besprechenden elektrischen Ofens zum Teil gegenseitig bedingte. Die Flüssigkeit, im vorliegenden Fall das flüssige Metall, tritt aus einer Thermometerkapillaren, wie sie ähnlich auch Bohr[2] zu seinen Versuchen bevorzugt hat, aus, welche an das untere Ende des ca. 8 mm weiten Rohres C angeschmolzen ist. Die Kapillare wird

[1] Rayleigh. Proc. of the Royal Soc. of London XXIX. 71. 1879.
[2] N. Bohr. Philos. Trans. of the Roy. Soc. of London CCIX 281.

in der geeigneten, nur wenige mm betragenden Länge abgebrochen; ein Abschleifen der Bruchfläche erwies sich als ungünstig. Da die Herstellung einer Ausflußöffnung, die einen zu Messungen geeigneten, von Unsymmetrien freien Strahl erzeugt, mehr oder weniger vom Zufall abhängt, wurde eine große Zahl solcher Kapillaren dadurch geprüft, daß man einen aus denselben austretenden Quecksilberstrahl beobachtete; die beste wurde dann ausgesucht. Der Endquerschnitt der Kapillaren war eine Ellipse, was sich feststellen ließ, wenn man von ihm eine mikrophotographische Aufnahme machte und auf das Negativ eine mit denselben Axen auf Pauspapier konstruierte Ellipse legte; die Konturen beider Ellipsen zeigten bei der Betrachtung (mit bloßem Auge) eine gute Uebereinstimmung.

Eine weitere Prüfung der Elliptizität bestand darin, dass man den Flächeninhalt des Endquerschnittes einmal empirisch bestimmte und diese Zahl dann verglich mit dem berechneten Inhalt einer Ellipse, für deren Axen der größte und kleinste Durchmesser der Kapillaren gesetzt wurde; dieselben wurden unter einem Meßmikroskop, das 0,001 mm abzulesen gestattete, gemessen. Die empirische Bestimmung geschah dadurch, daß man die Ellipsenfläche des Mikrophotogrammes mittels eines untergelegten Schätzquadrates (auf Celluloid geteiltes Netz aus mm^2, dessen Genauigkeit mit dem Meßmikroskop geprüft war) auszählte und diese Zahl durch das bekannte Vergrößerungsverhältnis dividierte.

Tab. 2.

	I. große Axe	II. kleine Axe	III. $a \cdot b \cdot \pi$	IV. Fläche d. Photogr.	V. wahre Gr. d. Fläche	VI. lineare Vergr.
I.	0,567 mm	0,251 mm	0,112 mm^2	472,3 mm^2	0,1162	63,75
				404,9 „	0,1160	59,08
II.	0,617 „	0,269 „	0,1303 „	701,8 „	0,1345	72,25
				666,0 „	0,1332	70,60
III.	0,568 „	0,250 „	0,1116 „	477.5 „	0.1152	64,30
				562.3 „	0.1153	69,85

Tab. 2 gibt eine Uebersicht der Zahlen von 3 benutzten Kapillaren; die Zahlen der III. und V. Kolumne zeigen gute Uebereinstimmung.

Zum Zweck der später zu besprechenden Geschwindigkeitsmessung trägt das Rohr C an seinem oberen Ende eine Millimeterteilung; jeder 5. und 10. Teilstrich ist um den ganzen Rohrumfang gezogen, während die übrigen Striche nur ein kurzes Stück auf einer zur Sehrichtung um 90^0 gedrehten Seite eingeätzt sind. Der Abstand des untersten Teilstriches von der Ausflußöffnung, der bei verschiedenen Apparaten wechselte, wurde kathetometrisch gemessen.

Durch Auswägen mit Quecksilber wurde das Rohr C im Bereiche dieser Teilung kalibriert; 1 cm Länge faßte bei verschiedenen Apparaten 0,518 bis 0,549 cm^3. Oberhalb der Teilung ist das Rohr C in den verengerten Teil von A eingeschmolzen, der sich nach oben in den 4 cm weiten zylindrischen Raum B erweitert. Der Raum B kommuniziert durch ein in der Schmelzstelle eingesetztes Kapillarrohr f, das als Filter dient, mit dem Raum A. Das Rohr i gestattet eine Verbindung mit der Quecksilber-Luftpumpe.

II. Einfüllen der Metalle.

Von den untersuchten Metallen wurde das Quecksilber durch das Rohr i in den Apparat eindestilliert, zu welchem Zweck zwischen die Pumpe und den Glasapparat ein Quecksilberdestillierkolben eingeschaltet wurde. Die festen Metalle wurden in Stabform durch ein am unteren Ende von A befindliches Ansatzrohr eingeführt, das dann abgezogen wird.[1] Der bis unter 0,001 mm evakuierte Glasapparat wurde schließlich bei der Einschnürung s des Rohres i abgeschmolzen.

III. Der elektrische Ofen.

Der Glasapparat wird durch zwei mit Asbest gefütterte Messingschellen an der Eisenschiene E gehalten, die ihrerseits durch Schrauben in einem elektrischen Ofen befestigt

[1] Bezüglich d. besonderen Behandlung d. Kalium siehe später p. 45.

werden kann. Dieser Ofen in seiner endgültigen Ausführung, welche das Ergebnis einer Reihe von Vorversuchen darstellt, ist in Fig. 3 skizziert. Die Zeichnung ist so zu verstehen, daß die untere Hälfte eine Vorderansicht wiedergibt, während die obere einen um 90° gedrehten Längsschnitt des in seine Teile zerlegten Ofens darstellt.

Die feste Wandung des Ofens besteht aus drei Stücken eines 7 cm weiten eisernen Rohres (Siederohr), von denen zwei je 24 cm, das dritte 22 cm lang sind. Die Rohrstücke sind an den Enden mit Gewinden versehen, so daß sie sich mit Hilfe von Verbindungsringen r in jeder gewünschten Reihenfolge zusammenschrauben lassen. An jedes der beiden längeren Rohre sind einander gegenüberliegend zwei Rohrstutzen von 3 cm Länge und 4 cm Weite hart aufgelötet, die als Fenster dienen. Da diese Fenster nicht in der halben Höhe der betreffenden Rohrstücke angebracht sind, so kann man durch Veränderung der Reihenfolge sowie der Lage der einzelnen Stücke zu einander den Abstand der Fenster an dem zusammengesetzten Ofen in ziemlich weiten Grenzen variieren. Die Fensteransätze werden durch dünne Spiegelglasscheiben und passende Überfangringe geschlossen.

Die blanken Rohrstücke sind zunächst mit einem Anstrich von pulverisiertem Speckstein und Wasserglas überzogen, auf dem als Heizdraht eine fortlaufende Wickelung von 1,5 mm dickem, mit Asbest umklöppeltem Nickeldraht liegt. Die Teile des Rohrumfanges zwischen den Fenstern, die eine Lücke in der gleichmäßigen Schicht bildeten, sind besonders mit diesem Draht ausgelegt, da ein gleichmäßiges Heizen an allen Punkten durchaus erforderlich ist, um überall im Ofen dieselbe Temperatur zu erhalten. Aus diesem Grund ist auch eine Heizung der beiden Deckel unerläßlich, sie sind sogar mit je zwei getrennten Lagen des Heizdrahtes belegt.

Auf diese Heizwickelung folgt zunächst eine ca. 1 cm dicke Lage von Asbestschnur, und auf diese wird nach und nach so viel von dem erwähnten Specksteinbrei aufgetragen,

bis die Dicke der Isolationsschicht die Höhe der Fenster erreicht hat. Das Ganze wird, wenn getrocknet, nochmals mit Asbestschnur umwickelt, wie auch alle Zwischenräume bei den Fenstern und die Verbindungsstellen der einzelnen Ofenstücke unter sich sorgfältig mit Asbest gedichtet werden. — Um mit dem geheizten Ofen die nötigen Hantierungen vornehmen zu können, sind an ihm mittels einiger Eisenbänder der Länge nach zwei starke Holzgriffe befestigt. An diesen sind auch die Enden der einzelnen Heizwickelungen angeschraubt, so daß man durch zeitweises Kurzschließen einer oder mehrerer Teilwickelungen die Temperatur in der gegewünschten Weise regulieren kann. Der Widerstand des Nickelheizdrahtes betrug bei Zimmertemperatur etwa 6,3 Ohm; während des Heizens stieg er über das Doppelte dieses Betrages. Es wurde unter Vorschalten eines Regulierwiderstandes mit 220 Volt Netzspannung geheizt. Der Ofen steht mit einer im unteren Deckel angebrachten Spitze in einem Messingteller, der in einen Chamottestein eingelassen ist, und wird oben an einem Stift t durch einen passenden Riegel, der an einem starken Holzbalken H angeschraubt ist, gehalten.

Zum Zweck der Temperaturmessung im Inneren des elektrischen Ofens sind an dem Glasapparat mittels einiger Klammern zwei Thermometer angebracht, so daß man durch das obere und untere Ofenfenster dasselbe Temperaturintervall auf jedem von ihnen übersehen kann. Auf diese Weise wurde die Temperaturkonstanz im Inneren des Ofens geprüft. Mit Rücksicht auf den beschränkten Raum konnten die Thermometer nur kurz sein; die Temperaturen von 0° bis 400° waren auf je 4 Thermometer verteilt, die nach Bedarf zu den Versuchen ausgewechselt werden mußten. Durch die Fenster konnte man jeweils ein Intervall von 40°–50° übersehen.

IV. Verwendung des Ofens nebst Glasapparat.

Die beschriebene Konstruktion des Glasapparates und des beweglichen elektrischen Ofens ermöglichte es, mit der-

selben Flüssigkeitsmenge beliebig oft einen schwingenden Strahl im Vakuum zu erzeugen und zu beobachten. Ist das Metall, das sich im unteren Teil von A (Fig. 2) befindet, geschmolzen, so läßt man es durch geeignetes Neigen des ganzen Ofens mit dem darin befindlichen Apparat durch die Kapillare f nach B fließen, wobei das flüssige Metall beim Passieren der engen Öffnung von etwaigen Unreinigkeiten, wie nie ganz zu vermeidenden Oxydteilchen, befreit wird. Durch Drehen in die aufrechte Stellung fließt das Metall in das Rohr C und durch die elliptische Öffnung K nach A zurück. Der Strahl, der beim Austritt aus der Letzteren erzeugt wird, kann durch das untere Ofenfenster beobachtet werden.

V. Photographische Aufnahme des Strahles.

Senkrecht zur Axe des Apparates und damit zum Strahl ist vor dem unteren Fenster ein Miskroskop M (Fig. 4) mit Leitz'schem Objektiv aufgestellt, das an Stelle des Okulars eine photographische Kamera besitzt. Die Kassette derselben ist verschiebbar angebracht, so daß man nach Vorschalten einer Blende mit rechteckigem Ausschnitt bis zu 8 Aufnahmen nebeneinander auf dieselbe Platte machen kann. Die Belichtung geschieht durch einen elektromagnetisch auslösbaren Momentverschluß V, und das nötige Licht liefert die Bogenlampe J.

Bei der Einstellung des Bildes auf der Mattscheibe hat man auf zweierlei zu achten: einmal soll die Kontur des als Silhouette abgebildeten Strahles scharf sein, ferner ist es für die Genauigkeit der Messung vorteilhaft, wenn die Sehrichtung in eine der beiden Symmetrieebenen des Strahles fällt; in diesem Falle sind die Digressionen aus der zylindrischen Ruhelage am größten. Man erfüllt die letztere Bedingung durch Drehen des ganzen Ofens um seine vertikale Axe solange, bis die Durchmesser der Wellenbäuche ein Maximum, diejenigen der Knoten ein Minimum erreicht haben, wovon man sich durch Messungen überzeugte. In dieser Stellung wird der Ofen durch einen seitlich angebrachten Anschlag

fixiert, so daß sich während der Versuche die scharfe Einstellung nicht änderte. Da sich zwischen dem Strahl und dem Objektiv des Mikroskopes die Wandung des 4 cm weiten Glasrohres befindet, und die in jedem Rohr vorhandenen Längsschlieren die Schärfe des photographischen Bildes beeinträchtigen, wurde ein Rohr ausgesucht, das an der benutzten Stelle möglichst schlierenfrei war. Außerdem bedingt die zylindrische Krümmung der Glaswand eine Verzeichnung, derart, daß die Vergrößerung in der Richtung der Rohraxe eine andere

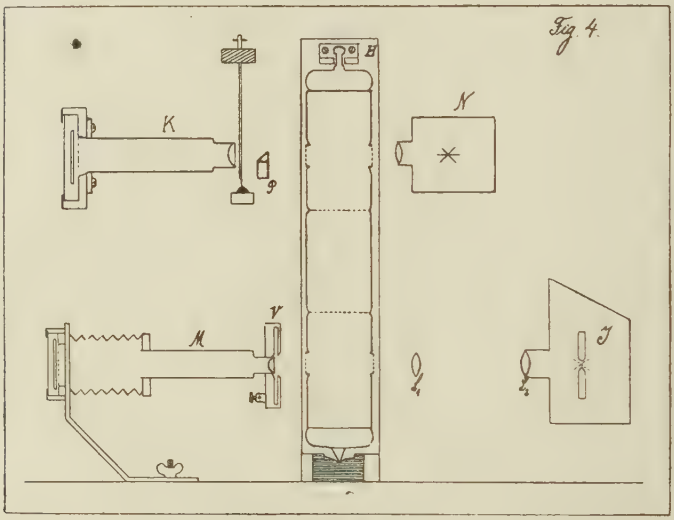


Fig. 4.

ist als in der dazu senkrechten. Die Vergrößerung muß deshalb in diesen beiden Richtungen bestimmt werden. Anfangs geschah dies so, daß nach Beendigung einer Versuchsreihe der Apparat unten geöffnet und ein hundertteiliges Okularmikrometer an die Stelle des Strahles eingeführt wurde; dieses photographierte man unter denselben Bedingungen wie den Strahl, einmal in horizontaler und einmal in vertikaler Stellung der Teilstriche. Aus den bekannten Maßen des Mikrometers und des Photogrammes wurden die Vergrößerungsverhältnisse bestimmt.

Der Nachteil dieser Methode, daß man erst nach Beendigung einer ganzen Versuchsreihe die Resultate berechnen konnte, wurde dann so behoben, daß man gleichzeitig mit dem Strahl ein Objekt von bekannten Dimensionen photographierte. Zu diesem Zweck ist neben der Kapillaren ein kleines Gerüst aus schwarzem Glase von der in Fig. 5 skizzierten Gestalt angeschmolzen, dessen Spitzen a, b, c, d mit dem Strahl in derselben Ebene liegen; die Abstände dieser Spitzen in horizontaler und vertikaler Richtung auf dem Negativ, dividiert durch die wahren, unter dem Mikroskop gemessenen, ergeben somit die Vergrößerungsverhältnisse in den beiden Richtungen schon während der Versuche.

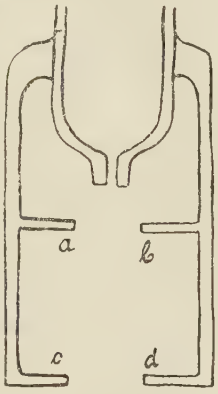


Fig. 5.

Der Strahl wird photographiert in dem Augenblick, wenn der fallende Flüssigkeitsmeniskus im Rohr C eine bestimmte Marke der Teilung passiert, was durch ein Fernrohr mit Hilfe eines total reflektierenden Prismas P (Fig. 4)

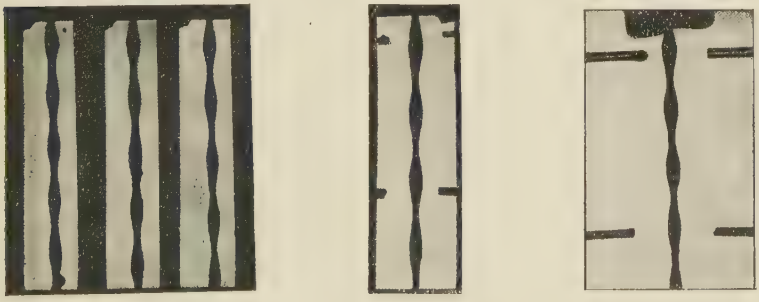


Fig. 6.

durch das obere Ofenfenster beobachtet wird. Fig. 6 sind Reproduktionen einiger Photogramme; auf den beiden letzten sind die Enden der zur Vergrößerungsbestimmung dienenden Spitzen zu erkennen.

VI. Bestimmung der Wellenlänge.

Die Platten wurden unter einem Zeiß'schen Meßmikroskop ausgemessen. Fig. 7 zeigt in übertriebenen Verhältnissen das Schema eines gedämpft schwingenden Strahles. Die Bestimmung der Wellenlänge, d. h. des Abstandes zweier benachbarter Wellenbäuche, erfolgte derart, daß man den einen Faden des Fadenkreuzes als Tangente an zwei Wellenbäuche legte (A B in Fig. 7), darauf durch eine geringe Verschiebung kleine Segmente von ihnen abschneiden ließ und mit dem zum ersten senkrechten Faden die Entfernung ihrer Mitten maß. Es ergaben sich so z. B. für Quecksilber bei 20° C aus dem Negativ die Zahlen[1]:

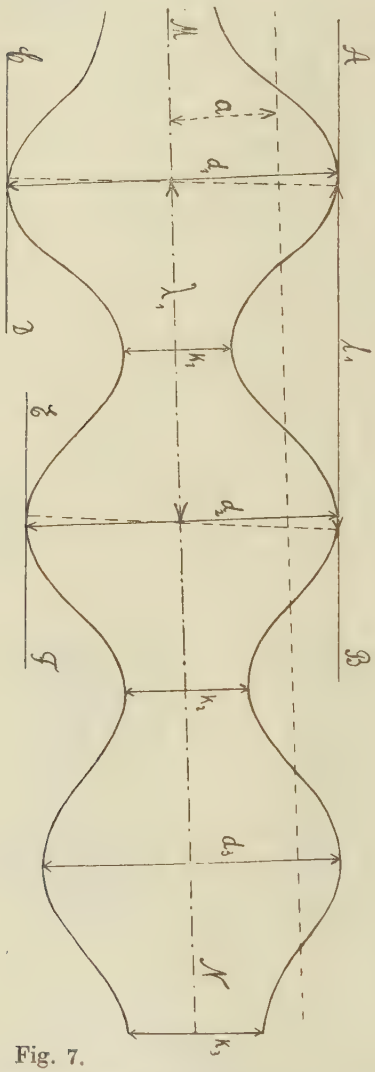


Fig. 7.

l_1'	l_2'	l_3'
7.74 mm	7.72 mm	7.74 mm
7.70 „	7.71 „	7.71 „
7.76 „	7.75 „	7.74 „
7.73 „	7.71 „	7.70 „
7.75 „	7.74 „	7.76 „

Mit Berücksichtigung der Vergrößerung von 3,61 waren die Dimensionen des Strahles selbst im Mittel:

$l_1 = 0{,}2143$ cm, $l_2 = 0{,}2140$ cm

$l_3 = 0{,}2141$ cm.

[1] Die folgenden Zahlen korrespondieren mit denen der Geschwindigkeitsmessung Tab. 3 p. 28.

Für die Durchmesser der Wellenbäuche (d) und der Knoten (K) wurden im Mittel folgende Werte gefunden:

$$d_1 = 0{,}0535 \quad d_2 = 0{,}0510 \quad d_3 = 0{,}0505 \quad d_4 = 0{,}0492 \text{ cm}$$

$$K_1 = 0{,}0253 \quad K_2 = 0{,}0255 \quad K_3 = 0{,}0260 \text{ cm}.$$

Infolge der Dämpfung ($\varepsilon = 0{,}2$)[1] nehmen die Durchmesser der Wellenbäuche mit der Entfernung von der Ausflußöffnung ab und diejenigen der Knoten zu. Der als Tangente AB an zwei Maxima gelegte Faden des Fadenkreuzes ist also nicht genau parallel mit der Axe MN des Strahles, und die auf dieser geneigten Geraden gemessenen Strecken müßten, um auf die Axe bezogen zu werden, mit dem cos des Neigungswinkels multipliziert werden. Dieser Winkel beträgt aber in unserem Fall 12′ (er war immer $< 20'$), so daß der cos gleich 1 zu setzen ist. Die Neigung der Tangente gegen die Strahlaxe hat außerdem zur Folge, daß die Berührungspunkte mit der Kurve (und folglich auch die Mitten der kleinen Segmente) nicht genau auf den Ordinaten der Scheitelpunkte liegen, sondern um eine kleine Größe δ in der Fortpflanzungsrichtung des Strahles verschoben sind. Für die Bestimmung der Wellenlänge kommen allein die Differenzen dieser Verschiebungen ($\delta_1 - \delta_2$, $\delta_2 - \delta_3 \ldots$) in Betracht, und die Berechnung zeigt, daß diese Korrektionen kleiner als 10^{-5} cm ($\delta_1 - \delta_2 = 7 \cdot 10^{-6}$) und daher ebenfalls zu vernachlässigen sind. Es wurden daher immer die gemessenen Strecken l_1, l_2, l_3 für die wahren Wellenlängen λ_1, λ_2, λ_3 gesetzt.

Zur Ermittelung der Strahldurchmesser in den Wellenbäuchen und Knoten wurde wieder ein Faden des Fadenkreuzes als Tangente an zwei Maxima (resp. zwei Minima) gelegt und parallel mit sich solange verschoben, bis er die gegenüberliegende Seite des zu messenden Bauches oder Knotens tangierte. Die Differenz der Einstellungen am Mikroskop ergab den Abstand der beiden parallelen Geraden (Fig. 7, AB und CD, resp. EF). Infolge der Neigung der Tangente gegen die Strahlaxe entspricht, geometrisch betrachtet, dieser gemessene Abstand nicht der doppelten Scheitelordinate; er

[1] c. p. 32.

stellt vielmehr die Verbindung dar zwischen dem Berührungspunkt auf der Tangente AB und einem Punkte ihrer Parallelen, der schon außerhalb der Strahlkontur liegt. Wegen des kleinen Neigungswinkels von nur 12′ ist aber der begangene Fehler so klein, daß er unbedenklich vernachlässigt werden kann. Die Berechnung zeigte nämlich, daß im 1. Schwingungsbauch, wo der Fehler relativ am größten ist, der Abstand des Berührungspunktes vom Scheitelpunkt, die Differenz der Abszissen, $\delta_1 = 0{,}0005$ cm beträgt, und die gemessene Entfernung um $2 \cdot 10^{-6}$ cm größer ist, als die Entfernung der Scheitelpunkte.

VII. Rechtfertigung der Anwendung eines vertikalen Strahles.

Die beschriebene Methode zur Strahlerzeugung erfüllt nicht die theoretische Bedingung der Konstanz der Geschwindigkeit in allen Punkten des Strahles[1]. Diese Bedingung würde nur von einem horizontal ausfließenden Strahl angenähert erfüllt werden, während in einem vertikalen Strahl infolge der Erdbeschleunigung die Geschwindigkeit mit der Entfernung von der Ausflußöffnung zunimmt. Der Anwendung eines horizontal ausfließenden Strahles stand aber einerseits die Schwierigkeit der Ausmessung der wegen der parabolischen Krümmung unsymmetrischen Wellenfigur entgegen, andererseits ließ sich mit Rücksicht auf den elektrischen Ofen Die Druckhöhe und damit die Ausflußgeschwindigkeit des Strahles nicht soweit steigern, daß die Krümmung auf eine geeignete Strecke unschädlich wäre. Dazu kam, daß die Metallstrahlen mit ihren relativ großen Oberflächenspannungen, im Gegensatz zu Strahlen aus Wasser oder Salzlösungen, schon in sehr kurzer Entfernung von ihrer Austrittsöffnung zerfallen und sich in Tropfen auflösen, so daß man alle Messungen an diesen kurzen Strahlen machen mußte. Im günstigsten Fall konnten Strahlen erzeugt werden, die 5 zusammenhängende Wellen aufwiesen, im Allgemeinen war die

[1] Rayleigh. Proc. Roy. Soc. London. 29. p. 74. 1879.

5. Welle aber schon zerfallen. Die Länge des zusammenhängenden Teiles der Strahlen betrug etwa nur 1 cm. Zur Feststellung der Konstanz des Querschnittes im vertikalen Strahl wurden zahlreiche Messungen angestellt.

Wenn $2\,r_{max}$ das arithmetische Mittel aus den Durchmessern zweier benachbarter Wellenbäuche, $2\,r_{min}$ den Durchmesser des zwischen ihnen liegenden Knotens bezeichnet, so ist der mittlere Radius des Strahles[1]:

$$a = \frac{1}{2}\,(r_{max} + r_{min})\left[1 - \frac{1}{6}\left(\frac{b}{a}\right)^2\right] \qquad 2)$$

$$\text{wo } \frac{b}{a} = \frac{r_{max} - r_{min}}{r_{max} + r_{min}}$$

Bei einem Strahl von 4 Wellen kann man den mittleren Radius in 3 Höhen bestimmen, und die Messungen zeigten, daß die Zahlen erst in den Tausendstel mm abwichen. So ergab sich z. B. bei Quecksilber:

$a_1 = 0{,}0199$ cm	$a_1 = 0{,}0191$ cm
$a_2 = 0{,}0197$ „	$a_2 = 0{,}0187$ „
$a_3 = 0{,}0198$ „	$a_3 = 0{,}0186$ „
bei Zinn:	bei Cadmium:
$a_1 = 0{,}0186$ cm	$a_1 = 0{,}0212$ cm
$a_2 = 0{,}0186$ „	$a_2 = 0{,}0211$ „
$a_3 = 0{,}0185$ „	$a_3 = 0{,}0211$ „

Da die Ablesegenauigkeit des Meßmikroskopes 0,001 mm betrug, die Genauigkeit der Einstellung aber noch kleiner war, so ist es berechtigt, den mittleren Radius und damit den Querschnitt des Strahles als konstant anzusehen und zur Berechnung der Oberflächenspannung das Mittel des Strahlquerschnittes einzusetzen. Aus der Konstanz des Strahlquerschnittes folgt notwendigerweise auch eine konstante Geschwindigkeit.

VIII. Die Geschwindigkeitsmessung.

Die Geschwindigkeit des ausfließenden Strahles aus dem Toricelli'schen Gesetz ($c = \sqrt{2gh}$) zu berechnen, ist nicht

[1] N. Bohr. Philos. Transact. Roy. Soc. London CCIX. p. 308. 1909.

erlaubt, denn die so erhaltenen Werte würden wegen der dabei vernachlässigten Reibung sowie des kapillaren Gegendruckes im ausfließenden Strahl zu groß ausfallen. Die tatsächliche Geschwindigkeit läßt sich aber so ausdrücken, daß man sagt, sie ist gleich der theoretischen Geschwindigkeit, multipliziert mit einem Faktor α, der < 1 sein muß.

$$c = \alpha \cdot \sqrt{2gh} \qquad 3)$$

Anstatt die Geschwindigkeit c im Strahl zu bestimmen, wird experimentell die Geschwindigkeit v des im Rohre C sinkenden Meniskus gemessen und hieraus sowie dem Verhältnis der Flüssigkeitsquerschnitte c ermittelt. Wenn Q und q die Querschnitte des Rohres und des Strahles sind, ist

$$v \cdot Q = c \cdot q$$

oder

$$c = \frac{Q}{q} \cdot \frac{dh}{dt} \qquad 4)$$

Aus 3) und 4) folgt

$$dt = \frac{Q}{q} \cdot \frac{dh}{\alpha \sqrt{2gh}} = \frac{Q}{q\,\alpha\,\sqrt{2g}} \cdot \frac{dh}{\sqrt{h}}$$

was für die Grenzen h_1 und h_2 ergibt

$$t = \frac{Q}{q} \cdot \frac{2}{\alpha \sqrt{2g}} \cdot (\sqrt{h_1} - \sqrt{h_2}) \qquad (5$$

woraus

$$\alpha = \frac{Q}{q} \cdot \frac{2}{\sqrt{2g}} \cdot \frac{\sqrt{h_1} - \sqrt{h_2}}{t}$$

$$= C \cdot \frac{\sqrt{h_1} - \sqrt{h_2}}{t} \qquad 6)$$

Wurde bei den einzelnen Messungen die Höhendifferenz der Menisken, soweit die Versuchsanordnung dies zuließ, variiert, so ergab sich doch für den Ausdruck $\frac{\sqrt{h_1} - \sqrt{h_2}}{t}$ stets derselbe Wert, bei im Übrigen ungeänderten Versuchsbedingungen. Damit war die Annahme eines konstanten Faktors α für den Bereich der benutzten Höhendifferenz von ca. 2 cm gerechtfertigt.

Die Ausflußgeschwindigkeit für den Zeitpunkt, daß die Flüssigkeitssäule die Höhe h hat, ist mit Rücksicht auf 6) und 3)

$$c = C \cdot \frac{\sqrt{h_1} - \sqrt{h_2}}{t} \cdot \sqrt{2\,g\,h}$$

$$= \frac{2\,Q}{q} \cdot \sqrt{h} \cdot \frac{\sqrt{h_1} - \sqrt{h_2}}{t} \qquad 7)$$

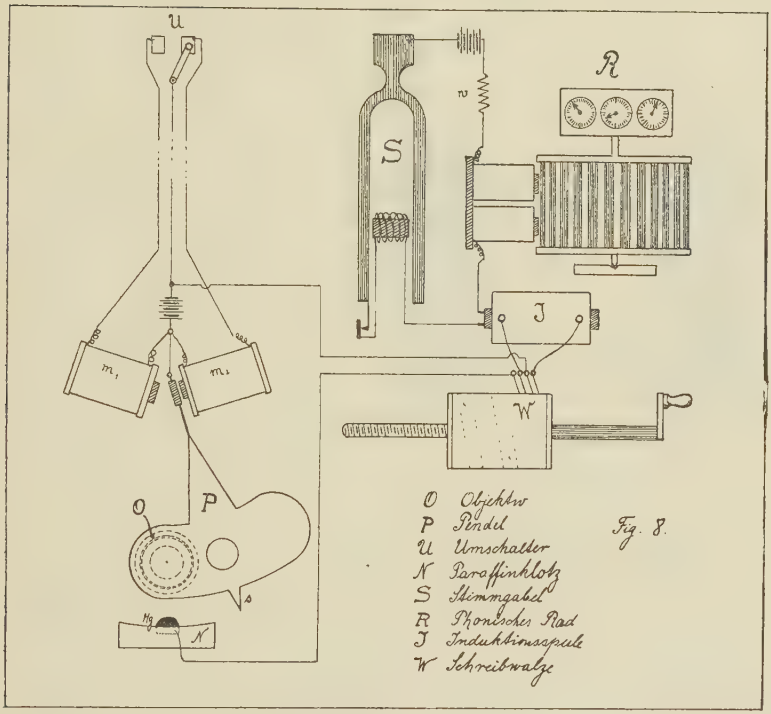


Fig. 8.

Die Bestimmung des Ausdruckes $\frac{\sqrt{h_1} - \sqrt{h_2}}{t}$ wurde experimentell auf die Messung der Zeit zurückgeführt, die der Meniskus brauchte, um von der Höhe h_1 bis zur Höhe h_2 zu sinken und geschah auf folgende Weise.

Vor dem oberen Ofenfenster ist eine photographische Kamera K (Fig. 4) aufgebaut, mit deren Hilfe man von dem in dem kalibrierten Rohr C (Fig. 2) fallenden Meniskus zwei Momentaufnahmen macht. Die dazu benutzte Einrichtung ist in Fig. 8 skizziert; vor dem Objektiv O der Kamera hängt ein Pendel P aus dünnem Metall von der gezeichneten Form, das in der Mitte eine kreisförmige Öffnung erhielt. Dicht an seiner Drehaxe war es mit einem Weicheisenanker armiert, so daß bei abwechselnder Erregung der Elektromagnete m_1 und m_2 der Anker und damit das Pendel nach rechts oder links gezogen wurde. In jeder dieser Ruhelagen war das Objektiv verschlossen, während beim Schwingen des Pendels aus der einen in die andere, verursacht durch Umschalten des Schalters U, eine Belichtung stattfand. Das Licht lieferte eine 1000-kerzige Nernstlampe N (Fig. 4). Durch ein etwas seitlich vom Objektiv aufgestelltes total reflektierendes Prisma sowie ein Beobachtungsfernrohr konnte man das Sinken des Meniskus beobachten und in den gewünschten Momenten die Aufnahmen von der höchsten und tiefsten gerade noch sichtbaren Stellung des Meniskus machen. Trotzdem diese beiden Aufnahmen auf eine ruhende Platte gemacht wurden, sind die Bilder der zwei Menisken deutlich zu erkennen wie Fig. 9 zeigt, da der obere Teil des Gesichtsfeldes bei beiden Aufnahmen belichtet wurde.

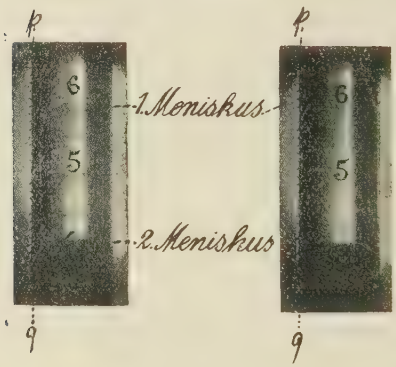


Fig. 9.

Das Ausmessen der Platten erfolgte unter dem Meßmikroskop. Die Teilung ist so photographiert, daß die Millimeterstriche nur an der äußersten linken Konturdes Rohres C — von p bis q — sichtbar sind. Um Parallaxe zu vermeiden, werden jeweils die höchsten Kuppen der Menisken

auf diese Teilstriche bezogen, und ihr Abstand vom nächst tieferen Millimeterstrich bis auf 0,01 mm gemessen. Ist so die auf die Teilung bezogene Meniskusstellung zu m cm ermittelt, und beträgt der Abstand des Teilstriches Null über der Ausflußöffnung n cm, so ist die gesuchte Höhe h des Meniskus über der Ausflußöffnung (n + m) cm.

Die zwischen den beiden photographischen Aufnahmen verlaufene Zeit wird mit Hilfe von Stimmgabelschwingungen folgendermaßen gemessen:

Die elektromagnetisch erregte Stimmgabel S (Fig. 8), die Elektromagnete eines phonischen Rades R und die primäre Spule eines Induktionsapparates J sind in den Stromkreis einer Batterie geschaltet. Von den Endpolen der Sekundärspule führen Drähte zu zwei kleinen Platinfedern, die ihrerseits auf einer Walze W schleifen. Diese Walze verschiebt sich bei jeder Umdrehung um eine Ganghöhe der als Spindel geschnittenen Axe und ist mit einem Papier belegt, das nach Angabe von P. Grützner[1] durch Tränken mit Jodkaliumstärkekleister gegen Stromdurchgang empfindlich gemacht ist. Bei Betätigen der Stimmgabel und gleichzeitigem Drehen der Walze erhält man (entsprechend den Öffnungs- und Schließungsströmen) zwei exakt gezeichnete Punktreihen von ausgeschiedenem Jod. Neben diesen Punktreihen werden durch einen automatischen Kontakt im Augenblick der photographischen Aufnahmen durch zwei weitere Platinfedern Zeitmarken fixiert, so daß man durch Auszählen der Punkte zwischen diesen Zeitmarken die Anzahl der Stimmgabelschwingungen ermitteln kann, die zwischen den beiden Aufnahmen erfolgt sind. Der automatische Kontakt kommt dadurch zustande, daß das vor dem Objektiv hängende Pendel P in seiner tiefsten Stellung, im Augenblick der Belichtung, mit seiner Kontaktspitze s einen im Paraffinblock N lagernden Quecksilbertropfen streift; von diesem führt der Strom durch die Platinfedern zur Batterie zurück.

Das phonische Rad R dient zur Ermittelung der

[1] P. Grützner. Ann. d. Phys. 1 p. 738.

Schwingungszahl der Stimmgabel; da die Schwingungsdauer einer elektromagnetisch erregten Stimmgabel aber von der Stromstärke und der Einstellung der Kontaktschraube abhängt, erfordert jeder Versuch die Benutzung des phonischen Rades. Die Anzahl der in einer bestimmten, an der Sekundenuhr abgelesenen Zeit vor den Magneten passierten Eisenzähne, dividiert durch diese Zeit, ergibt jeweils die genaue Schwingungszahl der Stimmgabel. Tabelle 3 gibt die Zahlen für die Geschwindigkeitsmessung eines beliebigen Versuches wieder.

Tabelle 3.

Messung der Geschwindigkeit. (Hg bei 20° C).

Höhe des ober. Meniskus h_1	unter. h_2	$\sqrt{h_1}$	$\sqrt{h_2}$	N*	Zeit t (50,60 Schwing. Sek.)	$\beta = \frac{\sqrt{h_1} - \sqrt{h_2}}{t}$	$\alpha = c \cdot \beta$ [c = 22,52]	$v = \alpha\sqrt{2gh}$ [h = 22,11cm]
24.339	22.391	4.9335	4.7320	252.2	4.984	0.04043	0.9104	189.6
24.451	22.472	4.9448	4.7404	256.5	5.069	4032	0.9080	189.1
24.410	22.530	4.9406	4.7466	243.5	4.821	4024	0.9062	188.7
24.297	22.477	4.9292	4.7410	235.7	4.658	4041	0.9098	189.5
24.327	22.393	4.9322	4.7321	252.0	4.980	4018	0.9048	188.5
24.391	22.439	4.9387	4.7370	252.7	4.994	4039	0.9095	189.4

* N = Anzahl der zwischen den beiden Aufnahmen stattgefundenen Stimmgabelschwingungen.

IX. Das Reinigen der Metalle.

Die zur Untersuchung gelangten festen Metalle Sn, Pb, Cd, Bi, die in der am reinsten zu erhaltenden Form von Kahlbaum bezogen worden waren, wurden vor dem Einbringen in den Untersuchungsapparat einer Reinigung von anhaftenden Oxydteilen und von okkludierten Gasen unterworfen. Ein Vorversuch mit Sn hatte diese Notwendigkeit ergeben, da andernfalls die Oxydschichten am Glase haften blieben und so die Durchsicht erschwerten. Die Metalle wurden in flüssigem Zustand ein- oder mehrmals filtriert,

wozu ein Glasapparat von der in Fig. 9a gezeichneten Form diente. Das zerkleinerte Metall wurde in die Birne B eingefüllt und diese zugeschmolzen. Durch einen besonderen kleinen elektrischen Ofen, der den ganzen Filtrierapparat aufnahm, wurde das Metall in der Birne B geschmolzen und gleichzeitig durch das Rohr i, das zur Luftpumpe führte, evakuiert. Waren alle vom Metall okkludierten Gase abgegeben, was oft stundenlang dauerte, so wurde der Apparat bei s abgeschmolzen und mitsamt dem Ofen so weit geneigt, daß das flüssige Metall aus der Birne B in die beiden Schenkel des U-Rohres floß. Beim Passieren des als Filter dienenden engen Röhrchens T wurden alle Unreinigkeiten zurückgehalten.

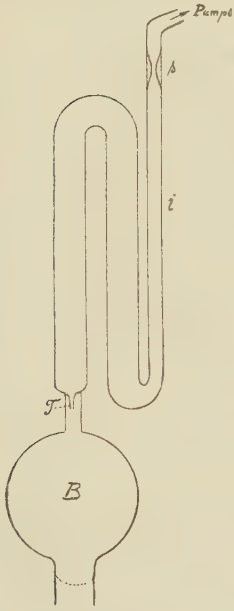


Fig. 9a.

Die vollständig blanke Stange des betreffenden Metalles wurde nach dem Zerschneiden des Glasrohres möglichst schnell in den Untersuchungsapparat eingeführt und dieser evakuiert.

Zinn wurde außerdem im Untersuchungsapparat selbst nochmals während des Evakuierens geschmolzen, so daß dieses Metall sicher von allen Gasresten befreit war. (Vergl. p. 42.)

§ 4. Berechnung der Oberflächenspannung.

Aus den Dimensionen des Strahles sowie seiner Geschwindigkeit wurde die Oberflächenspannung nach den von N. Bohr[1] entwickelten Formeln berechnet. Im Folgenden bedeutet:

T = Oberflächenspannung

λ = Wellenlänge des schwingenden Strahles

[1] N. Bohr. Philos. Transact. Royal Soc. London. 29 p. 281.

c = Ausflußgeschwindigkeit
ϱ_1 = Dichte des Metalles
ϱ_2 = Dichte des Dampfes
h = Druckhöhe
Q = Querschnitt des Rohres C
$k = \frac{2\pi}{\lambda}$
μ = Viskosität
a = mittlerer Radius des Strahles
$= \frac{1}{2}(r_{max} + r_{min})\left[1 - \frac{1}{6}\left(\frac{b}{a}\right)^2\right]$

$$\frac{b}{a} = \frac{r_{max} - r_{min}}{r_{max} + r_{min}}$$ [1]

Nach Bohr ist:

$$T = \frac{(\varrho_1 + \varrho_2)\, k^2 a^3 c^2 \cdot J_2(iak) \cdot \left[1 + \frac{37}{24}\left(\frac{b}{a}\right)^2\right]}{(3 + a^2 k^2)\, iak\, J_2'(iak)} \cdot \left[1 + 2\left(\frac{2\mu}{\varrho c a^2 k}\right)^{3/2} + 3\left(\frac{2\mu}{\varrho c a^2 k}\right)^2\right] \qquad 8)$$

Benutzt man die Beziehung

$$\frac{x\, Jn'(x)}{Jn(x)} = n\left(1 - \frac{x^2}{2n(n-1)} - \frac{x^4}{2^3 n(n+1)^2 (n+2)} \cdots\right) \qquad 9)$$

so wird, da n für eine elliptische Ausflußöffnung = 2:

$$T = \frac{\left(\varrho_1 + \varrho_2\right) k^2 a^3 c^2 \left[1 + \frac{37}{24}\left(\frac{b}{a}\right)^2\right]}{(3 + a^2 k^2)\, 2\left(1 + \frac{k^2 a^2}{3 \cdot 4} - \frac{k^4 a^4}{4 \cdot 9 \cdot 16} \cdots\right)} \cdot \left[1 + 2\left(\frac{2\mu}{\varrho c a^2 k}\right)^{3/2} + 3\left(\frac{2\mu}{\varrho c a^2 k}\right)^2\right] \qquad 10)$$

Wird für k sein Wert $\frac{2\pi}{\lambda}$ eingesetzt und der Nenner

[1] Vergl. p. 31.

ausmultipliziert, so erhält man

$$T = \frac{\frac{4\pi^2}{\lambda^2} c^2 (\varrho_1 + \varrho_2) a^3 \left[1 + \frac{37}{24}\left(\frac{b}{a}\right)^2\right]}{2f3 + \frac{5}{4}\left(\frac{a}{\lambda} 2\pi\right)^2 + \frac{5}{64}\left(\frac{a}{\lambda} 2\pi\right)^4} \cdot$$

$$\left[1 + 2\left(\frac{2\mu}{\varrho\, c\, a^2 k}\right)^{3/2} + 3\left(\frac{2\mu}{\varrho\, c\, a^2 k}\right)^2\right] \qquad 11)$$

Für c hatten wir bei der Geschwindigkeitsmessung den Ausdruck erhalten[1]

$$c = \frac{2Q}{q} \sqrt{h}\, \frac{\sqrt{h_1} - \sqrt{h_2}}{t}$$

Schreiben wir für $q = \pi a^2$ und setzen $\frac{\sqrt{h_1} - \sqrt{h_2}}{t} = \beta$ so geht Formel 11) über in

$$T = \frac{\beta^2}{\lambda^2} \cdot \frac{8 Q^2 h (\varrho_1 + \varrho_2)}{a} \cdot \frac{1 + \frac{37}{24}\left(\frac{b}{a}\right)^2}{3 + \frac{5}{4}\left(\frac{a}{\lambda} 2\pi\right)^2 + \frac{5}{64}\left(\frac{a}{\lambda} 2\pi\right)^4}$$

$$\cdot \left[1 + 2\left(\frac{2\mu}{\varrho\, c\, a^2 k}\right)^{3/2} + 3\left(\frac{2\mu}{\varrho\, c\, a^2 k}\right)^2\right] \qquad 12)$$

Da im Vergleich zu den spezifisch schweren Metallen die Dichten ihrer Dämpfe nicht in Betracht kommen, wurden für $\varrho_1 + \varrho_2$ jeweils die Zahlen für die spezifischen Gewichte der Metalle gesetzt, die aus den Landolt-Börnstein'schen Tabellen[2] (nach Messungen von Vicentini und Omodei, für Zinn nach neueren Daten von Day und Sosman) entnommen wurden. Die Dichten oberhalb des Schmelzpunktes wurden, — mit Ausnahme von Quecksilber — aus den Ausdehnungskoeffizienten der flüssigen Metalle berechnet. Nur in einem Fall wurde ϱ_2, die Dampfdichte, beträchtlich, nämlich für Quecksilber bei Temperaturen in der Nähe seines Siedepunktes; hier wurde zur Dichte des Metalles die Dichte seines Dampfes addiert.

[1] Vergl, p. 25.

[2] Landolt und Börnstein. Tabellen 4. Aufl. p. 162. 1912.

Der Einfluß der Viskosität läßt sich für Quecksilber aus der bekannten inneren Reibung dieses Metalles ermitteln. Setzt man in das in [ ] stehende Korrektionsglied für μ bei 20° C den Wert 0,0156 sowie die übrigen, aus den Beobachtungen bekannten Werte ein, so ergibt sich der Korrektionsfaktor zu 1,00008, und da bei höheren Temperaturen diese Zahl noch kleiner wird, ist die Vernachlässigung dieses Gliedes für Quecksilber berechtigt.

Um bei den übrigen Metallen den Einfluß der Viskosität wenigstens schätzen zu können, wurde versucht, aus der Abnahme der Amplituden $\left(\frac{b}{a}\right)$[1] im Strahl die innere Reibung zu berechnen. Bei den sehr kurzen Strahlen von höchstens 4 bis 5 Wellen konnte man bei einer derartigen Berechnung nur Näherungswerte erwarten; zum Vergleich diene die so ermittelte Viskosität für Quecksilber von $\mu = 0{,}023$ gegenüber dem von S. Koch[2] gemessenen Wert von 0,0156.

Setzt man nach Bohr:

$$\frac{b}{a} = A \cdot e^{-\varepsilon z} \qquad 13)$$

wo z die Entfernung von der Ausflußöffnung und

$$\varepsilon = \frac{\mu}{\varrho} \cdot \frac{4}{c\, a^2}\left[1 + \frac{11}{12} a^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\right]\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{2\mu}{\varrho\, c\, a^2 \frac{2\pi}{\lambda}}\right)^{1/2}\right] \qquad 14)$$

so läßt sich aus der beobachteten Abnahme von $\frac{b}{a}$ ε ermitteln; setzt man diesen Wert in 14) ein, so erhält man μ. Die Rechnung wurde bei Zinn und bei Cadmium durchgeführt und ergab die Werte:

für Zinn (bei 247°) $\varepsilon = 0{,}49$ $\mu = 0{,}054$
für Cadmium (bei 350°) $\varepsilon = 0{,}35$ $\mu = 0{,}049$

Bei Blei konnte eine Abnahme von $\frac{b}{a}$ nicht festgestellt

[1] N. Bohr. Philos. Transact. Roy. Soc. London 29 p. 308.
[2] S. Koch. Wied. Ann. 14 p. 1. 1881.

werden, was auf eine sehr kleine Viskosität schließen läßt. Mit Benutzung dieser Werte für μ berechnete sich der Korrektionsfaktor für Zinn zu 1,0008, für Cadmium zu 1,00057, und selbst unter der Annahme einer fünfmal größeren Zahl für μ betrüge die Korrektion erst $^1/_2\,^0/_0$, weshalb auch bei diesen Metallen der Viskositätseinfluß vernachlässigt wurde.

§ 5. Resultate.

I. Quecksilber.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung des Quecksilbers und deren Abhängigkeit von der Temperatur wurden zwei Versuchsreihen angestellt; die elliptischen Ausflußöffnungen waren beidemal verschieden. Die Daten der Apparate waren für

Apparat I	Apparat II
$Q = 0{,}518$ cm^2	$Q = 0{,}5486$ cm^2
$h = 21{,}33$ cm	$h = 22{,}11$ cm

Die entsprechenden mittleren Radien der Strahlen betrugen

$a = 0{,}01985$ cm $\qquad$ $a = 0{,}0187$ cm

Die Resultate der beiden Beobachtungsreihen sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt. Bei Temperaturen über ca. 370° C konnten keine Versuche mehr gemacht werden, da der im Apparat auftretende Druck des Quecksilberdampfes zu groß wurde.

Die Zahlen unter T_1 geben die Werte für die Oberflächenspannungen in $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$, wie sie mit Hilfe der Formel 12) berechnet wurden. Sie zeigen, daß die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur keineswegs linear erfolgt, wie Jaeger[1], Cantor[2] und Siedentopf[3] angeben.

[1] Jaeger. Wien. Berichte. 101 (2a).
[2] Cantor. Wied. Ann. 47 p. 422. 1892.
[3] Siedentopf. Wied. Ann. 61 p. 235. 1897.
ders. Inaug.-Dissert. Göttingen.

Oberflächenspannung des Quecksilbers bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 4 (1. Versuchsreihe).

t^0	β	c cm/sec	λ cm	ϱ	T_1 beob.	T_2 berechn.
20	0,0430	166.2	0,2131	13.546	424.7	426.4
113.5	434	167.8	0,2198	13.32	402.9	408.3
157.5	439	169.7	0,2229	13.215	399.0	397.7
185	440	170.1	0,2243	13.15	394.6	390.3
247	438	169.3	0,2294	13.00	371.5	371.9
289.5	437	168.9	0,2316	12.898	360.6	357.7
356	119	162.0	0,2296	12.768	333.0	333.2
368	118	161.6	0,2302	12.73	328.5	328.4

Tabelle 5 (2. Versuchsreihe).

t^0	β	c cm/sec	λ cm	ϱ	T_1 beob.	T_2 berechn.
20	0,04033	189.4	0,2141	13.546	472.6	471.6
74.5	4068	191.0	0,2172	13.42	463.8	461.8
99	4082	191.7	0,2194	13.34	456.5	456.7
146	4107	192.9	0,2234	13.25	444.4	445.7
195	4120	193.5	0,2266	13.13	432.2	432.7
252	4131	194.0	0,2308	12.98	415.7	415.6
295	4134	194.1	0,2346	12.89	401.3	401.2
353	414	194.4	0,2413	12.76	378.6	379.5
367	414	194.4	0,2427	12.73	373.8	373.9

Am angenähertsten läßt sich die Oberflächenspannung als Funktion der Temperatur in dem beobachteten Gebiet von 20° bis 370° ausdrücken durch die Formel:

$$T = A - 0{,}148\,t - 0{,}000344\,t^2 \qquad 15)$$

Der Anfangswert A für 0° war bei den beiden Versuchsreihen verschieden; so beträgt für Tabelle 4: A = 429,5 $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$, für Tabelle 5: A = 474,7 $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$, während er sich aus dem Stöckle'schen Wert zu 437,9 $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$ ergeben würde. Der Grund für diese Verschiedenheit der Oberflächenspannung ist vermutlich auf die anfangs unzureichende Vergrößerungsbestimmung zurückzuführen, wodurch der Radius des Strahles bei der ersten Versuchsreihe um einige % zu groß gefunden wurde. Setzt man für den mittleren Radius a statt 0,01985 cm den Wert 0,0187 cm ein[1], wie er sich aus dem Querschnitt der Ausflußöffnung ergibt und wie er bei den mit derselben Kapillaren angestellten Versuchen mit Zinn tatsächlich fast genau gefunden wurde, so berechnet sich die Oberflächenspannung bei 20° C zu 457 $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$, woraus für A = 460,1 $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$ folgt. Versuche, die zur Entscheidung der Oberflächenspannung bei Zimmertemperatur mit anderen Kapillaren (mittlerer Radius a = 0,0195 und 0,0211 cm) und bei verschiedenen Druckhöhen (h = 22,78 und 16,74 cm) angestellt wurden, ergaben in Übereinstimmung mit obiger Annahme für T_{20} die Werte 465,2 und 469,1 $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$. Im Mittel würde aus diesen Zahlen für die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen seinen Dampf bei 0° C folgen

$$T_0 = A = 472{,}1\ \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}.$$

[1] Da für die Radien eine andere Vergrößerungsbestimmung maßgebend ist als für die Wellenlängen, wurden letztere ungeändert gelassen, zumal kein Grund bestand, ihre Richtigkeit zu bezweifeln.

Zweifellos sind also die Werte der zweiten Versuchsreihe in Tab. 5 die richtigeren, während die erste Versuchsreihe zur Bestätigung des Temperaturkoeffizienten angeführt ist.

Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß allen folgenden Berechnungen, die sich auf Quecksilber beziehen, die Zahlen dieser zweiten Versuchsreihe zugrunde gelegt sind und nicht die aus dem obigen Mittelwert von $T_0 = 472{,}1 \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$ sich ergebenden Oberflächenspannungen.

Die aus Formel 15) mit den entsprechenden Anfangswerten berechneten Oberflächenspannungen sind in den Tabellen unter T_2 angegeben, die Abweichungen von den beobachteten Werten T_1 sind, besonders für die mit größerer Sicherheit ausgeführte zweite Versuchsreihe, nur gering, wie auch aus der graphischen Darstellung der Kurven in Fig. 10 zu ersehen ist.

Van der Waals[1] gibt eine andere Formel an, die die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur darstellt.

Nach ihm ist

$$T = A \left(t_\varkappa - \frac{t}{t_\varkappa}\right)^c \qquad 16)$$

wo $t_\varkappa$ die kritische Temperatur und c eine Konstante bedeutet, die 1,27 bis 1,5 ist, je nachdem der Temperaturbereich in der Nähe der kritischen Temperatur liegt oder weiter entfernt. Da die graphische Darstellung dieser Formel eine Kurve bedeutet, die ihre konvexe Seite der Abszissenaxe zukehrt, mußten die Versuche, die Beobachtungen dieser Formel anzupassen, fehlschlagen; diese liegen nämlich auf einer Kurve, die gegen die Abszissenaxe konkav ist. Um diesen fundamentalen Unterschied aufzuklären, wurden die Versuche von Ramsay und Shields[2] zum Vergleich herangezogen, welche die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannungen zahl-

[1] J. D. v. d. Waals. Z. S. f. phys. Chemie 13 p. 657. 1894.

[2] W. Ramsay und J. Shields. Z. S. f. phys. Chemie 12 p. 433. 1893.

reicher Flüssigkeiten enthalten. Die Messungen sind ebenfalls unter Ausschluß fremder Gase nur gegen den Flüssigkeitsdampf ausgeführt und erstrecken sich teilweise bis zu den kritischen Temperaturen. Die graphische Darstellung der Beobachtungen zeigte folgendes: Bei einigen, bis zu hohen Temperaturen durchgeführten Messungsreihen, so am Methylalkohol, an der Essigsäure, und zum geringen Grad auch am Benzol, konnte festgestellt werden, daß in der Nähe der kritischen Temperatur die Kurve gegen die Abszissenaxe konvex verläuft und dieselbe flach verlaufend berührt, während in weiterer Entfernung die Kurve ein kurzes Stück geradlinig verläuft, um dann in die entgegengesetzte Krümmung umzubiegen. Die Kurven besitzen also einen Wendepunkt; in Figur 11 ist derselbe besonders deutlich an Essigsäure und Methylalkohol zu bemerken, während er beim Benzol gerade noch angedeutet ist.

In der Nähe der kritischen Temperatur entsprechen die Kurven der van der Waals'schen Gleichung 16) und erfüllen auch, soweit sich dies aus den Messungen erkennen läßt, die Bedingung (v. d. Waals, Thermodynamik I p. 265), daß bei der kritischen Temperatur nicht nur $T = 0$ sondern auch $\frac{dT}{dt} = 0$ ist. Es ist also wahrscheinlich, daß man bei tiefen Temperaturen, weitab von der kritischen, es immer mit dem konkaven Ast der Kurve zu tun haben wird; dies bestätigt z. B. die Messungsreihe an Wasser von Ramsay und Shields (Figur 11), die nur bis zu 140° C durchgeführt ist, und in demselben Fall befinden wir uns beim Quecksilber in dem Intervall von 0 bis 370° C. Daß unsere, in Fig. 10 gezeichnete Kurve für die Oberflächenspannung des Quecksilbers bei höheren Temperaturen einen Wendepunkt besitzen muß, geht schon aus der Tatsache hervor, daß in ihrem weiteren Verlauf beim Schnittpunkt mit der Abszissenaxe $\frac{dT}{dt}$ nicht $= 0$ werden könnte, während dies nach der Waals'schen Theorie der Fall sein muß.

Es ist daher auch keineswegs berechtigt, aus dem Verlauf der Oberflächenspannung in dem untersuchten Temperaturgebiet die kritische Temperatur des Quecksilbers ermitteln zu wollen, also diejenige Temperatur, bei der die Oberflächenspannung gleich Null wird. Es würde so eine kritische Temperatur von 976° C resultieren, während man mit Berücksichtigung des Wendepunktes zur Annahme einer größeren Zahl gezwungen wäre; dadurch würde man den bisher bekannten Angaben für die kritische Temperatur von Traube und Teichner[1] und J. Koenigsberger[2] näher kommen. Erstere geben auf Grund von Beobachtungen über das Verschwinden des Meniskus eine kritische Temperatur von wenigstens 1000° an, während Koenigsberger aus ähnlichen Beobachtungen 1270° folgert.

Als weitere Konsequenz aus dem bekannten Verlauf der Oberflächenspannung mit der Temperatur läßt sich der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie ableiten, deren negativer Wert nach Eötvös[3] eine Konstante k ist, die Ramsay und Shields bei nicht assoziierten Flüssigkeiten im Mittel zu 2,121 bestimmten. Ist $k < 2{,}121$, so hat eine Assoziation der Moleküle stattgefunden.

Bedeutet $\frac{M}{\varrho}$ (Molekulargewicht: Dichte) das Molekularvolumen, so ist

$$-\frac{d\left[T\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}\right]}{dt} = k \qquad 17)$$

Da $T = A - Bt - Ct^2$, wo A, B und C die oben (p. 35) angegebenen Werte haben, ($A = 472{,}1$; $B = 0{,}148$; $C = 0{,}000344$) und $\varrho = \frac{\varrho_0}{1 + \gamma t}$, wo der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers $\gamma = 0{,}0001818$, so ergibt die ausgeführte Differentiation

[1] J. Traube und G. Teichner. Ann. d. Phys. 13 p. 620. 1904.
[2] J. Koenigsberger. Chem. Zeitung 36 p. 1321. 1912.
[3] Eötvös. Wied. Ann. 27 p. 452. 1886.

$$k = -\left[\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3} \frac{dT}{dt} + T \frac{d}{dt}\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}\right]$$

$$= \left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3} (B + 2Ct) - \frac{2}{3} T \left(\frac{M}{\varrho_0}\right)^{2/3} \frac{\gamma}{(1 + \gamma t)}\Bigg)^{1/3}$$

$$= \left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}\left[B + 2Ct - \frac{2}{3} T \frac{\gamma}{1 + \gamma t}\right] \qquad 18)$$

Die mit Hilfe von Formel 18) berechneten Werte für k sind in folgender Tabelle 6 enthalten.

Tabelle 6.

Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie (k).

t^0	20	74,5	99	146	195	252	295	353
k	0,630	0,871	0,984	1,197	1,423	1,685	1,912	2,179

Bei 353° C, nur wenige Grade vom Siedepunkt des Quecksilbers entfernt, hat k in guter Übereinstimmung mit dem von Ramsay und Shields an nicht assoziierten Flüssigkeiten gefundenen Wert von 2,121 den Wert 2,179. Die Zahl 2,121 stellt ein Mittel aus zahlreichen Beobachtungen dar; ihre größten Schwankungen betragen ca. 5%, von 2,020 bis zu 2,248[1]. Der Wert 2,179 fügt sich also dieser Genauigkeitsgrenze ein, als Grundlage für die folgenden Rechnungen soll aber ebenfalls der von Ramsay und Shields angegebene Mittelwert von 2,121 dienen.

Da in der Nähe des Siedepunktes des Quecksilbers k den für nicht assoziierte Flüssigkeiten normalen Wert annimmt, kann man schließen, daß auch das Quecksilber bei dieser Temperatur nicht assoziiert ist. Quecksilber ist also bei seiner Siedetemperatur immer einatomig, nicht nur in der Dampfform sondern auch in der flüssigen Phase. Mit tieferen Temperaturen dagegen wird k merklich kleiner, und

[1] W. Ramsay und J. Shields. Z. S. f. phys. Chemie 12 p. 433. 1893.

zwar ist die Abnahme mit der Temperatur fast genau geradlinig, wie Figur 12 zeigt. Soll $k = -\frac{d}{dt} T \left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}$ den für nicht assoziierte Flüssigkeiten normalen Wert von 2,121 behalten, so kann das Molekulargewicht des Quecksilbers nicht 200 bleiben, sondern muß mit fortschreitender Assoziation mit einem wachsenden Faktor χ multipliziert werden. Es wird also für jede Temperatur die Beziehung stattfinden[1]:

$$\frac{d}{dt} T \left(\frac{\chi M}{\varrho}\right)^{2/3} = -2{,}121 \qquad 19)$$

$$\text{oder} \quad \frac{d}{dt}\left[\chi^{2/3} T \left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}\right] = -2{,}121 \qquad 20)$$

$$\text{woraus:} \quad \chi^{2/3} T \left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3} = -2{,}121\, t + C \qquad 21)$$

Die Integrationskonstante C ergibt sich aus der Grenzbedingung; denn, wie oben gezeigt war, ist das Quecksilber in der Nähe seines Siedepunktes nicht assoziiert, also $\chi = 1$; da k bei der Temperatur 340° C den Wert 2,121 annimmt, sei diese Zahl auch als Grenztemperatur gesetzt, so daß nach Einfügen des entsprechenden Wertes für die molekulare Oberflächenenergie

$$C = 2406{,}2 + 2{,}121 \cdot 340$$
$$= 3127{,}34 \text{ wird.}$$

Setzen wir diese Zahl in 21) ein, so folgt:

$$\chi^{2/3} = \frac{3127{,}34 - 2{,}121\, t}{T\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}}$$

$$\chi = \left[\frac{3127{,}34 - 2{,}121\, t}{T\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}}\right]^{3/2} \qquad 22)$$

Die mit Hilfe dieser Formel berechneten Assoziationsfaktoren χ sind neben den zur Rechnung benutzten Ober-

[1] W. Ramsay. Z. S. f. phys. Chemie. 15 p. 113. 1894.

flächenspannungen T und den Werten der molekularen Oberflächenenergie $T\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}$ von 20° zu 20° in Tabelle 7 enthalten.

Macht man die Annahme, daß neben einatomigen Quecksilbermolekülen nur zweiatomige Komplexe existieren, so berechnet sich der Bruchteil aller Atome, der bei den jeweiligen Temperaturen zu Doppelatomen zusammengetreten ist, zu den ebenfalls in Tabelle 7 angegebenen Prozenten.

Tabelle 7.

Oberflächenspannung T, molekulare Oberflächenenergie $T\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}$, Assoziationsfaktor χ, Prozentgehalt an Doppelatomen von 20 zu 20° C.

t°	T	$T\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}$	χ	%	t°	T	$T\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}$	χ	%
20	471.6	2838.0	1.1333	13.3	200	431.2	2651.4	1.0294	2.9
40	468.2	2824.2	1.1182	11.8	220	425.2	2620.7	1.0230	2.3
60	464.4	2807.5	1.1046	10.5	240	419.0	2588.8	1.0172	1.7
80	460.5	2790.9	1.0910	9.1	260	412.7	2556,0	1.0117	1.2
100	456.2	2771.3	1.0789	7.9	280	406.4	2523.2	1.0061	0.6
120	452.0	2752.4	1.0664	6.6	300	3.995	2486.5	1.0027	0.3
140	447.2	2729.9	1.0558	5.6	320	392.3	2448.0	1.0009	0,09
160	442.0	2704.6	1.0466	4.7	340	384.6	2406.2	1.0	0,0
180	436.8	2679.2	1.0374	3.7					

Diese aus der Abnahme der molekularen Oberflächenenergie erschlossene Konstitution des Quecksilbers steht in vollkommener Übereinstimmung mit dem von Liebenow[1] auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen gezogenen Schluß: „Das flüssige Hg ist eine Legierung aus ein- und mehratomigen Quecksilbermolekülen, in welcher die einatomigen im Überschuß vorhanden sind.“

[1] Liebenow. Z. S. f. Elektrochemie 4 p. 515. 1897—98.

II. Zinn.

Analog wie Quecksilber ließ sich Zinn im Untersuchungsapparat behandeln; das im Vakuum filtrierte und gereinigte Zinn benetzte im geschmolzenen Zustande die Glaswandungen fast garnicht und konnte auch nach dem Erstarren wiederholt ohne Schädigung des Glasapparates geschmolzen werden. Zinn war das einzige der zur Untersuchung gelangenden festen Metalle, das auch im Untersuchungsapparat während des Evakuierens geschmolzen wurde, so daß dieses Metall sicher im bestmöglichen reinen und gasfreien Zustand untersucht wurde.

Ein Vorversuch zeigte, daß eine im Vergleich zum Quecksilber größere Oberflächenspannung zu erwarten und daher eine größere Druckhöhe anzuwenden war. Nach einer vorgenommenen Verlängerung des Glasapparates und entsprechender Zusammensetzung des Ofens waren die Versuchskonstanten für Zinn:

$$Q = 0{,}518 \text{ cm}^2;\ a = 0{,}01857 \text{ cm};\ h = 39{,}41 \text{ cm}.$$

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 8 zusammengestellt, wobei zu bemerken ist, daß, wegen einer unsicheren Bestimmung von β, das Resultat des letzten Versuches (bei 398° C) mit dem Geschwindigkeitswert der nächst tieferen Temperatur (346° C) berechnet ist.

Tabelle 8.
Zinn.

t°	β	c cm/sec	ϱ	$T\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$	$T\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}$
247	0.0409	245,5	6,984	539,1	3569,6
271	0,0408	244,9	6,966	538,0	3568,4
346	0.0417	250.3	6,912	534,8	3565,7
398	[0,0417]	[250.3]	6,876	[533,9]	[3572,0]

Die Zahlen für T zeigen, daß der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung außerordentlich klein ist; pro 1° C Temperaturerhöhung nimmt die Oberflächenspannung um

0,046 $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$ ab, jedoch macht diese Zahl keinen Anspruch auf große Genauigkeit. Beim Schmelzpunkt des Zinns (226° C) beträgt daher die Oberflächenspannung

$$T_{226} = 540 \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}.$$

III. Blei.

Eine besonders sorgfältige Reinigung war beim Blei nötig, da es sich in Berührung mit Luft mit einer dicken Oxydhaut überzieht. Es wurde deshalb nach erfolgter Entgasung und Filtration im Vakuum mit möglichst kurzem Aufenthalt in der Luft in den Untersuchungsapparat eingeführt und dieser gleich evakuiert. Ferner zeigte es sich, daß das Blei die Eigenschaft hat, sich beim Erstarren außerordentlich innig mit den Glaswandungen zu verbinden, so daß es beim nochmaligen Schmelzen dieselben zersprengte. Diese Erscheinung machte es notwendig, alle Beobachtungen am geschmolzenen Blei nacheinander vorzunehmen, ohne das Metall inzwischen erkalten zu lassen.

Die Konstanten des Apparates betrugen:

$$Q = 0{,}5486 \text{ cm}^2; \quad h = 39{,}21 \text{ cm};$$

der mittlere Radius des Strahles war

$$a = 0{,}0207 \text{ cm}$$

Die Daten für zwei Messungen bei den Temperaturen von 377° und 406° C waren folgende:

t°	β	c cm/sec	λ cm	ϱ	T $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$
377	0,0462	235,8	0,3085	10,574	394,2
406	0,0456	232,7	0,3072	10,535	385,8

Für den Schmelzpunkt des Bleies von 327° C extrapoliert (pro 1° C eine Abnahme von 0,29 $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$) erhält man die Oberflächenspannung

$$T_{327} = 408 \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}.$$

IV. Cadmium.

Die Messungen an geschmolzenem Cadmium wurden in einem Apparat vorgenommen, der dieselbe Kapillare und das kalibrierte Rohr C enthielt, wie sie auch zu den Versuchen mit Blei benutzt worden waren; denn es wurde dafür Sorge getragen, daß diese Teile bei den Unfällen (Sprengungen durch das Metall) erhalten blieben. Die Werte für Q und h sind deshalb die unter Blei angegebenen: $Q = 0{,}5486$ cm² und $h = 39{,}21$ cm. Der mittlere Radius des Strahles wurde zu $a = 0{,}0211$ cm bestimmt.

Cadmium sublimiert beim Erhitzen sehr stark und setzt sich in Form von kleinen glänzenden Kristallen an den Gefäßwandungen an. Da dieselben die Durchsicht erschwerten, konnten nur wenige Messungen gemacht werden, deren Ergebnisse waren:

t^0	β	$c \frac{cm}{sec}$	λ cm	ϱ	$T \frac{Dyn}{cm}$
350	0,0443	217,6	0,2005	7,946	546,4
412	0,0448	220,1	0,2049	7,863	533,1

Die Oberflächenspannung des flüssigen Cadmiums beim Schmelzpunkt (318° C) ergibt sich aus der Abnahme von $0{,}214 \frac{Dyn}{cm}$ pro 1° C zu

$$T_{318} = 553 \frac{Dyn}{cm}.$$

V. Wismut.

Die Messungen der Oberflächenspannung an Wismut stießen auf solche Schwierigkeiten, die in der Eigenschaft des Metalles begründet waren, daß keine exakten Resultate erzielt werden konnten. Trotz vorheriger Filtration klebte das flüssige Metall sehr leicht an den Glaswänden und überzog dieselben außerdem mit einem die Durchsicht erschweren-

den Belag. Diese Erscheinung wurde auch nicht beseitigt, nachdem der Apparat mit einem, später mit zwei Filtern versehen wurde, so daß das Metall unmittelbar vor der Beobachtung im Vakuum filtriert wurde. Insbesondere sank der Meniskus im inneren Druckrohre nicht regelmäßig, sondern zeigte eigentümliche Deformationen, was eine genaue Geschwindigkeitsmessung unmöglich machte. Da auch die Kapillare ohne erkennbare Ursache verstopfte, so können die Messungen nur angenäherte Gültigkeit haben; die aus ihnen berechneten Oberflächenspannungen ergaben Werte, die bei $t = 365^0$ C um die Zahl 300 $\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$ schwanken.

Kalium.

Endlich wurde noch der Versuch unternommen, die Oberflächenspannung des flüssigen Kaliums zu ermitteln, derselbe hatte aber keinen positiven Erfolg. Um den Apparat mit Kalium zu beschicken, wurde an diesen eine aus drei Kugeln bestehende Glaszelle angesetzt (Fig. 13), wie sie schon H. Dember[1] zu demselben Zweck angegeben hat. Hinter jeder der 3 Kugeln befand sich ein als Filter dienendes enges Röhrchen. In die erste dieser Kugeln wurden die gewaschenen Kaliumstücke entgegen einem Wasserstoffstrom eingeworfen und gelinde erhitzt. War das Kalium flüssig geworden, so schmolz man das Einfüllrohr zu. Unter gleichzeitigem Erhitzen und Evakuieren wurde das flüssige Kalium durch geeignetes Drehen des Apparates in

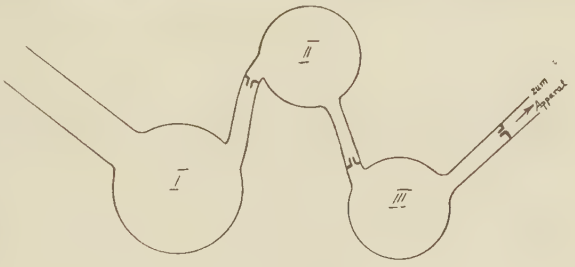


Fig. 13.

[1] H. Dember. Ann. d. Phys. **20** p. 381. 1906.

die zweite und dritte Kugel und schließlich in den Untersuchungsapparat hinüberfiltriert, worauf der Filtrierapparat abgeschmolzen wurde. Als das quecksilberähnliche, reine Kalium darauf der Strahlbildung unterworfen werden sollte, zeigte es sich, daß es das Glas benetzte und die Ausflußkapillare nicht in Form eines schwingenden Strahles verließ, sondern den Endquerschnitt des Ausflußrohres und auch dessen Außenwandung benetzte, und als zylindrischer Strahl oder in großen Tropfen abfloß.

Damit war die Möglichkeit genommen, mit der benutzten Apparatur die Oberflächenspannung des Kaliums zu bestimmen.

Die Messungsresultate der vorliegenden Arbeit sind gemeinsam in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9.

Die gemessenen Oberflächenspannungen von Hg, Sn, Pb, Cd [Bi].

t°	Hg	Sn		t°	Hg	Sn	Pb	Cd	Bi
20	472,6			346		534,8			
74,5	463,8			350				546,4	
99	456,5			353	378,6				
146	444,4			365					300
195	432,2			367	373,8				
247		539,1		377			394,2		
252	415,7			398		533,9			
271		538,0		406			385,8		
295	401,3			412				533,1	

In folgender Tabelle 10 sind die bisher bekannten Zahlen für die Oberflächenspannung flüssiger Metalle in der Nähe ihres Schmelzpunktes mit den aus obiger Tabelle 9 für den Schmelzpunkt extrapolierten Werten zusammengestellt.

Tabelle 10.

Beobachter	Methode	Sn	Pb	Cd	Bi
Quincke	Tropfengewicht berechnet nach Lohnstein	681	536	(815)	465
Siedentopf	Krümmungsradius	612	510	832	430
Grunmach	Kapillarwellen	352*	473*		
Hagemann	schwing. Strahl. i. Vakuum	540	408	553	(300)

* Grunmachs Werte beziehen sich nicht genau auf die Schmelztemperatur, sondern auf die Temperaturen 240° (Sn) und 335° (Pb); wegen der sehr kleinen Temperaturkoeffizienten wurde aber von einer Änderung abgesehen.

Die Messungen an Quecksilber haben gezeigt, daß die Oberflächenspannung frischer Metallflächen gegen Gase immer größer ist als gegen den eigenen Dampf. Derselben Erscheinung begegnen wir in Tab. 10. Wenn man die nach der Kapillarwellenmethode gemessene Oberflächenspannung des Zinn, deren Betrag aus der Reihe der übrigen Werte stark herausfällt, außer Betracht läßt, ist die Oberflächenspannung der Metalle gegen Luft und andere Gase überall bedeutend größer als die in der vorliegenden Untersuchung im Vakuum erhaltenen Werte.

Berechnet man aus den Oberflächenspannungen der Metalle bei ihrem Schmelzpunkt die spezifischen Kohäsionen: $a^2 = \frac{2\,T}{\varrho \cdot 9{,}81}$ wo für ϱ die Dichte des flüssigen Metalles bei seiner Schmelztemperatur eingesetzt wird, so ergeben sich folgende Zahlen:

	Hg	Pb	Cd	Sn
a^2	7,09	7,81	14,1	15,7

Von Quincke[1] ist die Gesetzmäßigkeit ausgesprochen worden, daß sich die spezifischen Kohäsionen in Gruppen ordnen lassen, die durch ein Vielfaches von 4,3 bestimmt sind.

Die hier angegebenen Resultate lassen sich in diese Gesetzmäßigkeit nicht einfügen, sie sind aber zu wenig zahlreich, als daß man aus ihnen einen Schluß auf das Quincke'sche Gesetz ziehen könnte.

[1] Quincke. Pogg. Ann. 135 p. 621. 1868.

§ 6. Zusammenfassung.

Es wurden nach der Methode der schwingenden Strahlen die Oberflächenspannungen flüssiger Metalle gemessen und zwar von Hg, Sn, Pb, Cd und Bi.

Die Metalle waren von Gasen befreit und standen ausschließlich in Berührung mit ihrem eigenen Dampf.

Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur wurde für Quecksilber von 20° bis 367° bestimmt und durch eine Gleichung zweiten Grades ausgedrückt.

Auf Grund dieses Temperaturkoeffizienten wurde der Verlauf des Assoziationsfaktors mit der Temperatur sowie der Prozentgehalt an Doppelatomen von 20° zu 20° berechnet. Es ließ sich hieraus ein Schluß ziehen auf die innere Konstitution des Quecksilbers, wonach das flüssige Metall als eine Legierung aus ein- und mehratomigen Molekülen aufzufassen ist, in welcher die einatomigen im Überschuß vorhanden sind, eine Tatsache, die von Liebenow hypothetisch ausgesprochen wurde.

In der Nähe seines Siedepunktes ist Quecksilber nicht nur im Dampfzustand sondern auch in der flüssigen Phase einatomig.

Es wurde versucht, aus der Dämpfung der schwingenden Strahlen Schätzungswerte für die Viskosität der flüssigen Metalle zu geben.

Vorliegende Untersuchungen wurden im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg ausgeführt. Für die Anregung zu der Arbeit, sowie für die bereitwillige Überlassung aller dazu nötigen Apparate und das dauernde Interesse daran sage ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. G. Meyer meinen besten Dank.

Fig. 3.

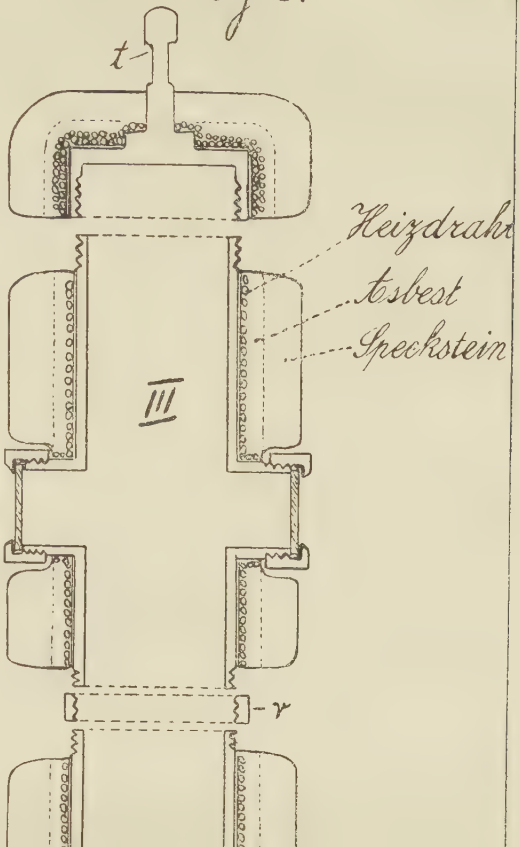
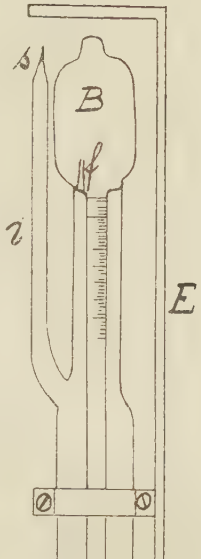


Fig 2



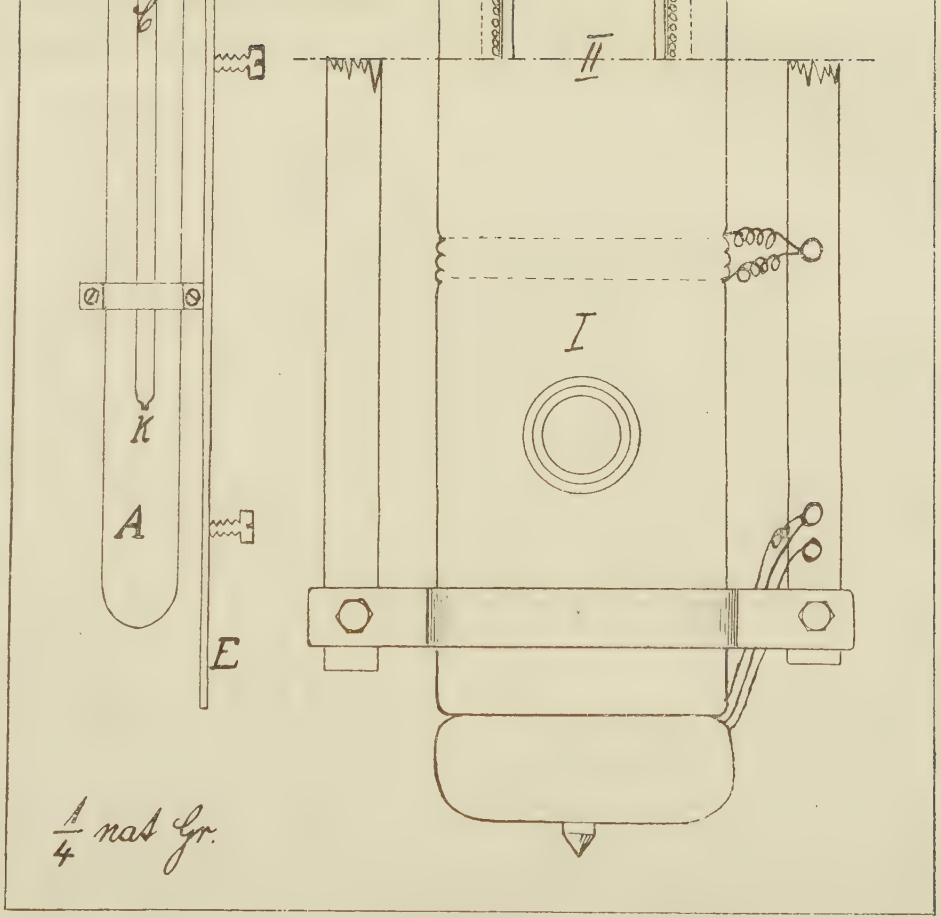


Fig. 2 und 3.

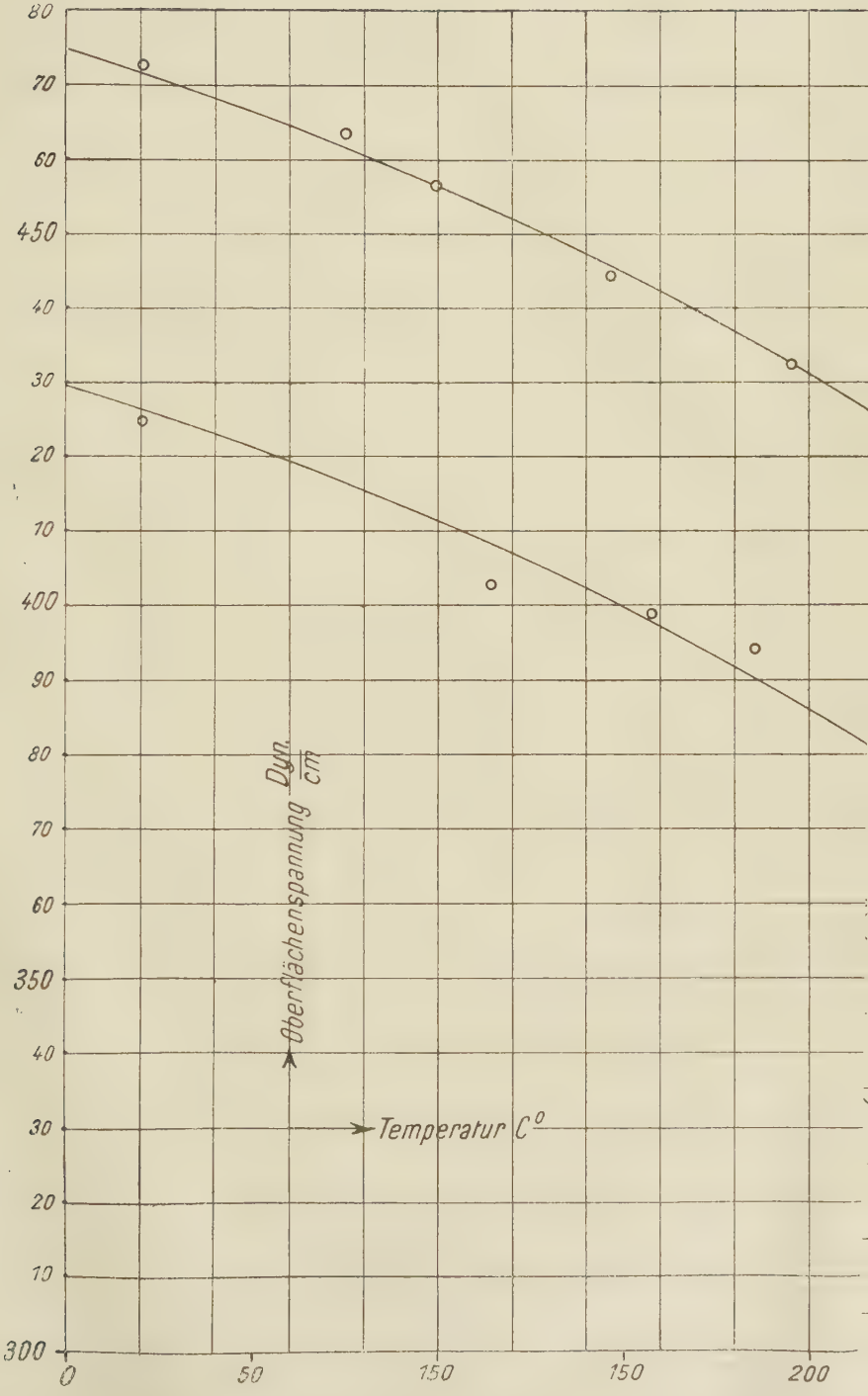
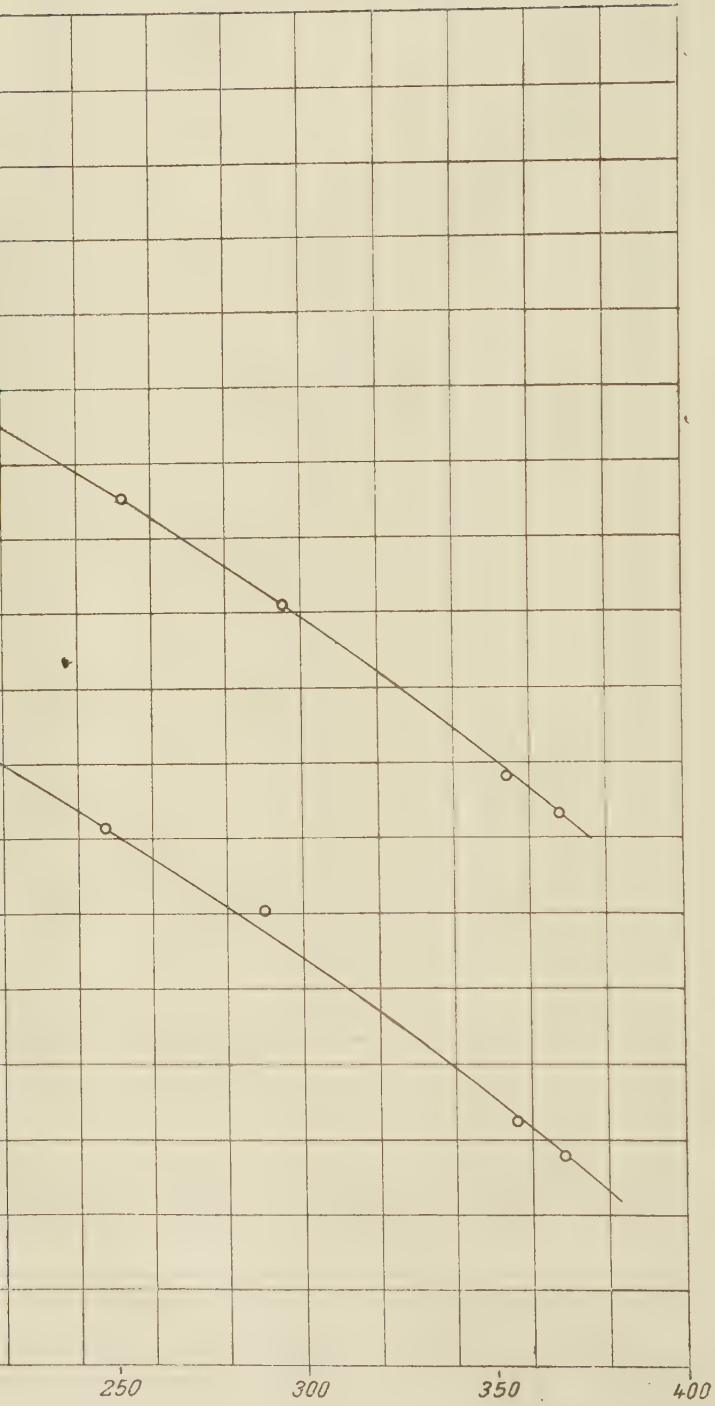

80
70
60
450
40
30
20
10
400
90
80
70
60
350
40
30
20
10
300
0
50
150
150
200
Oberflächenspannung Dyn./cm
Temperatur C°

Fig. 10.


250
300
350
400

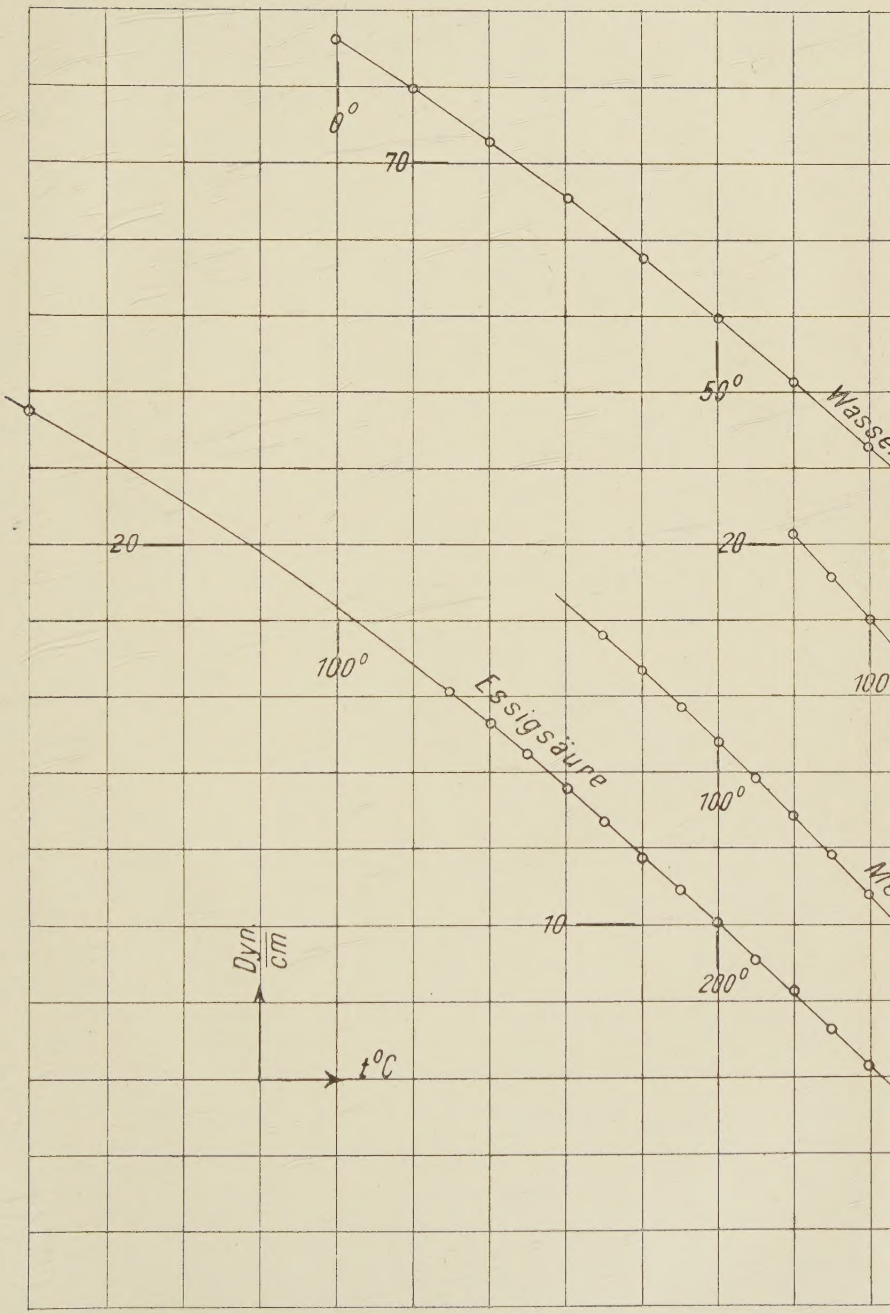


Fig. 11.

60
100°
10
50
Benzol
140°
200°
Äthylalkohol
200°
300°

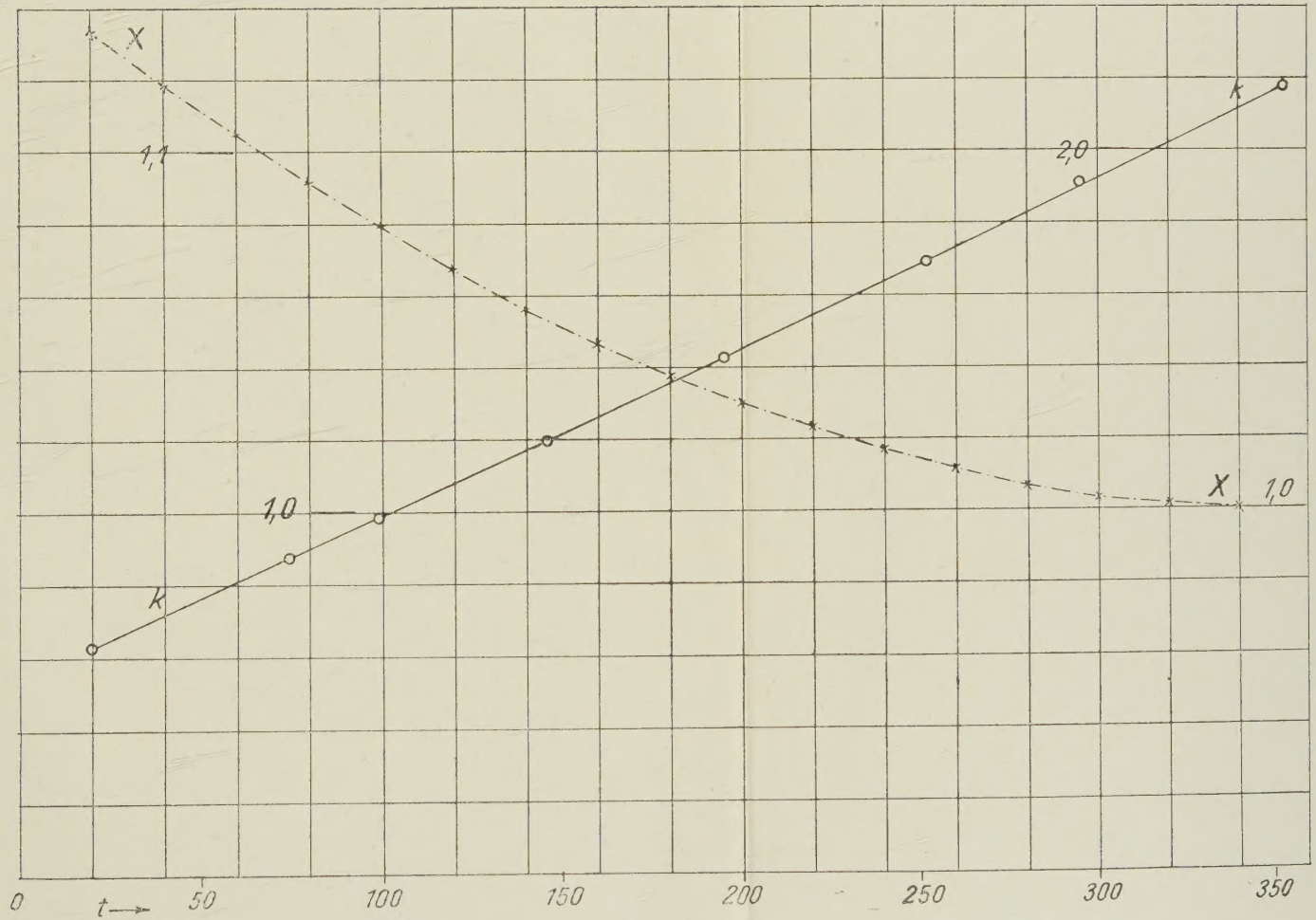


Fig. 12.